

SÉRIE A, N° 1359

N° D'ORDRE :

2224

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} Raymonde DUVAL

Licenciée ès sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COBALTI-PENTAMMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juillet 1932 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*
PAUL JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1932

SÉRIE A, N° 1359

N° D'ORDRE :

2224

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} Raymonde DUVAL

Licenciée ès sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COBALTI-PENTAMMINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juillet 1932 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*
PAUL JOB }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. E. HEROUARD.
H. LEBESGUE. EMILE PICARD.
A. FERNBACH. RÉMY PERRIER.
A. LEDUC.

<i>Professeurs</i>	E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér. P. JANET..... Electrotechnique générale. F. WALLERANT... Minéralogie. P. PAINLEVE..... Mécanique anal. et mécanique céleste. M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés) EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém. H. ABRAHAM..... Physique. M. MOLLIARD..... Physiologie végétale. E. CARTAN..... Géométrie supérieure. GABRIEL BERTRAND Chimie biologique. JEAN PERRIN..... Chimie physique. L. LAPICQUE..... Physiologie générale. M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité. G. URBAIN..... Chimie générale. L. MARCHIS..... Aviation. E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et th. des transf. A. COTTON..... Physique générale. J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie. CHARLES FABRY... Physique. R. LESPIEAU..... Théories chimiques. P. PORTIER..... Physiologie comparée. CHARLES PÉREZ... Zoologie. E. BLAISE..... Chimie organique. P.-A. DANGEARD.. Botanique. LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée. E. RABAUD..... Biologie expérimentale. G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral. PAUL MONTEL.... Mécanique rationnelle. V. AUGER..... Chimie appliquée. P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées. O. DUBOSQ..... Biologie maritime. EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste. L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique. HENRI VILLAT.... Mécanique des fluides et applications. CH. JACOB..... Géologie. P. PASCAL..... Chimie minérale. LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques. E. ESCLANGON... Astronomie. H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides. C. MAUGUIN..... Minéralogie. L. BLARINGHEM.. Botanique. A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.). A. DENJOY..... Mathématiques générales. A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.). H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
---------------------------------	--



E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P. C. N.) A. GUILLET..... Physique. M. GUICHARD..... Chimie minérale. A. MICHEL-LEVY Pétrographie. A. DEREIMS..... Géologie. H. MOUTON..... Chimie physique. L. DUNOYER... Optique appliquée. M. JAVILLIER... Chimie biologique. ROBERT-LÉVY... Zoologie. A. DEBIERNE... Radioactivité. E. DARMOIS..... Physique. G. BRUHAT..... Physique. F. PICARD..... Zool. (Év. êtres org.) L. JOLEAUD..... Paléontologie.	M. FRECHET..... Calcul des probabilités et phys. math. M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique. FOCH..... Méc. expér. des fluides. PAUTHENIER... Physique (P. C. N.). VILLEY..... Méc. phys. et expér. De BROGLIE..... Théories physiques. LABROUSTE... Physique du Globe. FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.). PRENANT..... Zoologie. P. JOB..... Chimie générale. CHRETIEN..... Optique appliquée. G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.). R. COMBES..... Sc. Natur. (P. C. N.). GARNIER..... Mécanique Rationnelle.
---	---

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur GEORGES URBAIN
Membre de l'Institut

*Témoignage de vive gratitude et
de respectueuse admiration.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COBALTI-PENTAMMINES

Par Mme RAYMONDE DUVAL

INTRODUCTION

On sait que l'hypothèse de Werner a permis de classer les nombreuses combinaisons complexes de la chimie minérale, d'en prévoir d'autres, de faire comprendre leur isomérisie, de montrer notamment que les substances racémiques n'étaient pas particulières à la chimie organique. En outre, un mouvement se dessine à l'heure actuelle, sous l'impulsion de M. le professeur Urbain, afin d'expliquer les anomalies que la théorie de Kékulé a rencontrées dans la chimie du carbone.

Une grosse difficulté demeure, toujours, cependant, à la base de la théorie de Werner : la valence principale se déduit d'une loi, mais aucune formule ne donne la coordinence ; l'électrovalence représente un nombre mesurable de Faradays ; la valence secondaire se déduit de l'examen d'une formule.

Considérons le schéma actuel du chlorure de chloropentammine :

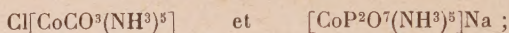


l'analyse chimique indique que le cobalt, l'ammoniac et un tiers du chlore sont dissimulés vis-à-vis de certains de leurs réactifs ; la physicochimie montre que la molécule ne ren-

ferme qu'un atome de cobalt et qu'elle fonctionne comme un électrolyte ternaire à la façon du chlorure de calcium.

La formule ci-dessus représente correctement les faits connus et l'on admet sans difficulté que l'électrovalence du chlore dissimulé se confonde avec sa coordinence.

Remplaçons maintenant ce dernier par un anion de valence supérieure à 1 ; soient par exemple, les deux complexes :



qui ont été préparés et dans lesquels la constance du type est respectée.

Les caractères analytiques indiquent nettement que le premier ne donne, à froid, aucun précipité avec le chlorure de calcium ammoniacal et que le second ne montre pas les réactions des pyrophosphates. De plus, ces deux corps fonctionnent comme électrolytes binaires.

On ne peut donc ni doubler la formule du premier, ni quadrupler celle du second, ce qui aurait sauvegardé la coordinence 2 de CO^3 et la coordinence 4 de P^2O^7 . Nous sommes alors en présence de deux hypothèses :

- 1° La valence secondaire du cobalt va croître au delà de 6 ;
- 2° Tous les anions associés au cobalt, dans les pentammines vont sacrifier leur coordinence usuelle de telle sorte que celle du métal reste constante.

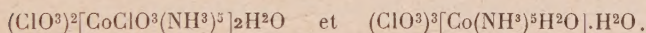
Insistons bien sur le fait qu'aucune loi physique ne permet de choisir.

A notre avis, il vaut mieux rejeter la première hypothèse et garder celle de Werner ; à chaque électrovalence du noyau métallique doit correspondre une coordinence fixe. Cette convention durera peut-être moins longtemps que l'hypothèse de la quadrivalence constante du carbone. On peut seulement demander à une théorie des sciences physiques de classer les faits déjà connus, d'expliquer les anomalies et de prévoir des corps et des faits nouveaux.

Or, la deuxième hypothèse formulée ci-dessus fait rentrer les exceptions dans la règle et certaines conséquences qui en découlent sont vérifiées par l'expérience comme on le verra dans le présent travail.

Une méthode générale de préparation des cobaltipentamines nous était nécessaire ; une remarque de Jörgensen, à propos de la préparation du bromure de bromopentamine nous a servi de point de départ ; la méthode particulière suivie par ce savant a été étudiée, élargie et s'est montrée suffisamment féconde pour permettre l'obtention rapide d'une trentaine de cobaltipentamines.

L'établissement de la formule d'un sel de ce groupe ne peut se faire avec certitude que s'il est soluble. En effet, sa composition centésimale est toujours très voisine de celle du composé roséocobaltique, et même le plus souvent, il y a métamérie comme dans l'exemple suivant :



La première de ces formules devrait montrer seulement la présence de deux ions chloriques libres, mais l'hydrolyse intervient, surtout lorsqu'il s'agit d'un acide fort dissimulé, et il y a évolution vers la deuxième formule.

Dans les cas analogues, nous avons, le plus souvent préparé les deux isomères, ou les sels de chaque type : purpuréo et roséo, afin de leur assurer une plus grande individualité. Dans le même ordre d'idées, il est commode de se servir comme réactif spécifique du pyrophosphate de sodium qui donne un précipité caractéristique avec les ions roséocobaltiques et un louche instable avec les acidopentamines.

Dans le cas des non-électrolytes qui sont le plus souvent insolubles, on ne peut guère raisonner que par analogie, pour établir leur structure.

La facilité d'introduction d'un radical acide dans une pentamine est d'autant plus grande que le poids moléculaire est plus petit. Les polyacides réagissent moins bien que les

monoacides ; ainsi, dans notre méthode générale à partir de l'hydroxyde d'aquopentammine, l'acide chlorhydrique donne immédiatement le chlorure purpurécobaltique à 60°, mais l'acide hexamétaphosphorique, ne se dissimule qu'en deux ou trois jours.

Le présent travail est divisé en quatre parties :

- 1° Méthode générale de préparation des cobaltipentamines ;
- 2° Un nouveau cas d'isomérisie : l'isomérisie des radicaux ;
- 3° Etude d'une trentaine de cobaltipentamines ;
- 4° Etude de composés divers.

Ces recherches ont été entièrement effectuées au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne. C'est un agréable devoir pour moi d'exprimer toute ma gratitude à M. le professeur Urbain qui, par ses conseils, ses livres et ses entretiens, m'a donné l'amour de la recherche, la foi dans la réussite et fait acquérir un peu d'esprit critique.

Dès son installation à Paris, M. le professeur P. Job s'est intéressé à ce travail. J'en ai profité pour mettre bien souvent à contribution sa grande compétence du sujet. Qu'il veuille bien trouver ici l'assurance de mes remerciements pour ses judicieux conseils et l'inlassable patience avec laquelle il a si aimablement discuté mes résultats.

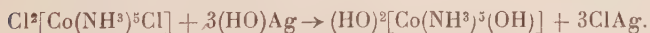
CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE GÉNÉRALE DE PRÉPARATION DES COBALTI-PENTAMMINES

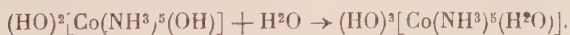
Le chlorure de chloropentammine, aussi appelé chlorure purpuréocobaltique est un sel robuste, facile à préparer à partir du chlorure cobalteux (voir Copaux, *Traité de Chimie minérale* de Moissan, tome IV, page 153). C'est notre matière première.

L'oxyde d'argent récemment formé précipite, même à froid, les trois atomes de chlore que renferme ce chlorure de chloropentammine. La liqueur filtrée pour la débarrasser du chlorure d'argent, renferme, non pas l'hydroxyde de chloropentammine, comme on pourrait s'y attendre, mais l'hydroxyde d'aquopentammine. Celui-ci semble prendre naissance d'après les deux réactions suivantes :

Dans une première phase, il se formerait l'hydroxyde d'hydroxopentammine :



Le deuxième stade serait une réaction d'hydrolyse :



L'hydroxyde de cobalti-aquopentammine est une base forte, existant seulement en solution aqueuse. Les essais faits en vue de l'isoler par évaporation spontanée sous la cloche à vide, conduisent, au bout d'une demi-heure environ, à un dépôt d'hydrate cobaltique et à un dégagement d'ammoniac.

Nous avons effectué des mesures de conductibilité afin de

savoir si la vitesse de décomposition de la solution suivait une loi classique, en fonction du temps. En réalité, les nombres trouvés nous ont mis en présence d'un phénomène très complexe.

Une solution aussi instable devait, semblait-il, se prêter facilement aux doubles décompositions, ce qui fut vérifié par l'expérience.

En fait les ions d'acido-pentammines de formule générale $[\text{CoR}(\text{NH}_3)_5]$ où R désigne un anion quelconque dont la valence principale varie de 1 à 6, peuvent se préparer par la méthode générale suivante ⁽¹⁾ :

L'hydroxyde obtenu ci-dessus est traité par un grand excès d'acide pendant une à deux heures, au bain-marie, maintenu vers 70°. Quand l'acide libre faisait défaut ou quand les rendements étaient mauvais, il était remplacé par l'un de ses sels alcalins ; ainsi, nous avons utilisé le metaborate de sodium puisqu'il dérive d'un acide instable à l'état libre ; de la sorte, presque toutes les acidopentammines déjà connues, à part les nitrosopentammines, ont pu être reproduites et quelques séries nouvelles renfermant des anions variés ont été isolées.

Dans chacune des expériences, 10 g. de chlorure de chloropentamine sont chauffés pendant une demi-heure avec 300 cm³ d'eau à 50° ; une partie du sel se dissout et le tout est jeté sur un filtre de Buchner contenant l'oxyde d'argent provenant de 21 g. de nitrate du même métal. La solution filtrée trois fois sur l'oxyde donne alors une liqueur rouge sang très foncée.

L'emploi de l'argent étant coûteux et sa récupération assez longue, nous avons songé à utiliser l'hydroxyde de plomb. Le chlorure de cobalti-chloropentamine, mis en solution comme il est dit plus haut est alors placé au contact de l'hydroxyde provenant de 40 g. d'acétate de plomb. La solu-

(1) RAYMONDE et CLÉMENT DUVAL, *G. R.*, 189, 537, 1929.

tion d'hydrate de cobalti-aquopentammine obtenue se décompose moins vite que dans le cas où la base argentique sert à la former ; cependant, elle renferme du chlorure de plomb comme impureté gênante pour la suite des réactions. On sait en effet, qu'un litre d'eau à 0° dissout 8 g. de ce sel.

Ce procédé a cependant été utilisé pour la préparation des nitrato, nitro et sulfocyno-pentammines, sels robustes, bien connus et pouvant être recristallisés ou lavés suffisamment sans décomposition.

CHAPITRE II

UN NOUVEAU CAS D'ISOMÉRIE. L'ISOMÉRIE DE RADICAUX

Un répertoire complet des pentammines complexes des métaux : cobalt, chrome, platine, palladium, et quelques expériences relatées dans ce travail, nous ont permis de vérifier la convention suivante basée sur la constance de la coordinence de l'atome central :

« Tous les anions, quelle que soit leur valence électrolytique, acquièrent une coordinence égale à 1 quand on les dissimule dans le noyau complexe d'une cobalti-pentammine ».

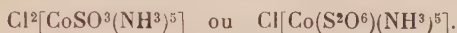
D'une manière plus générale, dans un complexe parfait hexacoordonné, l'ammoniac ou les bases analogues, font acquérir aux anions qui leur sont associés, une coordinence telle que celle de l'atome central demeure constante. De la sorte, les anomalies rentrent dans la règle de Werner.

Prenons deux exemples au hasard : le chlorure de platino-phosphato tétrammine et la cobalti-phosphato-tétrammine :



L'acide phosphorique acquiert la coordinence 2, déterminée par le complément à 6 du nombre de molécules d'ammoniac du complexe figurant dans ces formules. Les acides, mêmes les plus lourds prennent place dans le radical en sacrifiant leur valence principale, comme le montrent leurs propriétés chimiques et les mesures de conductibilité. Par contre, il est probable qu'ils abandonnent une partie de leur charge à l'extérieur, mais une plus grande unité est réalisée dans la classification.

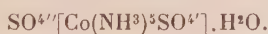
En application de la convention précédente, on peut contrôler la valence d'un ion acide en essayant de l'incorporer dans une cobalti-pentammine et faire l'analyse du complexe obtenu. Ainsi, si l'on écrit l'acide dithionique SO^3H ou $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$, on doit trouver, grâce à son emploi, l'un ou l'autre des deux complexes :



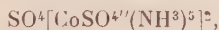
Or l'expérience a toujours donné le dernier sel ⁽¹⁾ et par suite, l'acide dithionique doit s'écrire $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$, en accord avec les travaux de Cornec ⁽²⁾, de Baubigny ⁽³⁾ et de Pascal ⁽⁴⁾.

Inversement, l'acide persulfurique devra s'écrire SO^4H lorsqu'on le dissimule dans une cobalti-pentammine, ce qui s'accorde avec un certain nombre de mesures physicochimiques, mais est en contradiction avec les vues de quelques savants.

Enfin, par emploi du persulfate d'ammonium au cours de notre méthode générale relatée plus haut, nous avons préparé le sulfate de persulfato-pentammine :



Si l'on rapproche cette formule de celle du sulfate de sulfato-pentammine :



il est facile de constater que les deux ions cobaltiques complexes ont la même composition centésimale et sont par là même, isomères.

On connaît aussi les deux sels suivants :

$[\text{CoFe}(\text{CN})^6(\text{NH}^3)^5]$	Cobalti-ferricyano pentammine (brun)
$[\text{CoFe}(\text{CN})^6(\text{NH}^3)^5]\text{K}$	Cobalti penta ammonio-ferrocyanure de potassium (rouge brique).

⁽¹⁾ RAYMONDE et CLÉMENT DUVAL, *C. R.*, 191, 843, 1930.

⁽²⁾ CORNEC, *Ann. Chim. Phys.* (8), 30, 86, 1913.

⁽³⁾ BAUBIGNY, *C. R.*, 150, 974, 1910.

⁽⁴⁾ PASCAL, *Diamagnétisme et constitution chimique*. Doin, 1925.

Il y a là un nouveau cas d'isomérisie du noyau complexe n'ayant pas d'analogie avec ceux qu'a signalés Werner et sauvegardant, une fois de plus, la constance de la coordinence du cobalt. Nous l'avons appelé *isomérisie de radicaux* ⁽¹⁾.

On verra au cours de ce travail que notre attention a surtout été attirée sur les ressemblances et les dissemblances des deux ions sulfato et persulfatopentammines. Ce dernier, formé par un acide plus faible et plus hydrolysé que l'autre donne un complexe plus stable au sein de l'eau que le dérivé sulfato; il est plus parfait et possède un diamagnétisme plus grand, ce qui est conforme aux idées généralement admises.

(1) RAYMONDE et CLÉMENT DUVAL, *C. R.*, 191, 843, 1930.

CHAPITRE III

LES SELS DE COBALTI-PENTAMMINE

1° *Sels de formo-pentammine.* $X^2[Co(NH^3)^5CO^2H]$.

Une solution d'hydroxyde d'aquo-pentammine obtenue d'après les proportions indiquées au chapitre 1^{er} est additionnée de 100 cm³ d'acide formique à 75 o/o, puis elle est chauffée pendant une heure au bain-marie maintenu à 70°. De petites quantités d'acide y sont ajoutées de temps à autre en remuant constamment. Le volume total de la solution d'acide formique employé est alors 400 cm³. La liqueur obtenue est abandonnée pendant 12 heures, puis traitée par un grand excès de dithionate de sodium (20 g.) et par 50 cm³ d'alcool éthylique à 95°. Un sel rouge cinabre, pesant 5,8 g. précipite immédiatement. On le filtre, lave et sèche; il admet la composition du dithionate de la série. Le cobalt est déposé par électrolyse et l'ammoniac est dosé par volumétrie, après distillation. Le soufre est obtenu sous forme de sulfate de baryum; pour cela, la substance pesée est dissoute dans l'acide nitrique étendu en présence de nitrate de baryum, puis chauffée doucement pendant un quart d'heure, enfin, maintenue au voisinage de l'ébullition pendant une heure après addition d'acide azotique fumant. L'acide formique a été décelé par la réaction au calomel.

	Trouvé	Calculé pour $S^2O_6[Co(NH^3)^5CO^2H]$
Co,	16,64	16,9
NH ³	24,35 24,45	24,3
S	18,53	18,3

Le dithionate de formopentammine est insoluble dans l'eau; c'est un des rares sels du groupe qui présente cette propriété; on peut donc le considérer comme un réactif caractéristique de la série des formopentammines. Il se dissout dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique étendus. Un excès de ce dernier, pris à l'état concentré, précipite le nitrate.

Le chlorure de cobalti-formopentammine est rose et s'obtient plus facilement à l'état de pureté à partir du molybdate que du dithionate. Celui-là se prépare en traitant la solution formique par le molybdate d'ammonium, en présence d'alcool. 2 g. du précipité obtenu sont soumis à l'action de 25 cm³ d'acide chlorhydrique étendu de quatre fois son volume d'eau et donnent le chlorure qui précipite par 100 cm³ d'alcool absolu.

	Trouvé	Calculé pour Cl ² [Co(NH ³) ⁵ CO ² H]
Co.	22,6	22,6
Cl.	28,5	27,3
NH ³	33,0	32,69

2° Sels de cobalti-acétopentammine X²[Co(NH³)⁵C²H³O²].

Cette série, signalée par Werner en 1907⁽¹⁾ fut préparée avec facilité par la méthode générale : la solution instable d'hydroxyde est traitée, à froid par 200 cm³ d'acide acétique cristallisable, ajouté par petites portions. Après trois heures de repos à la température ordinaire, la liqueur est portée au bain-marie pendant une demi-heure, sans dépasser 45°; enfin, on lui ajoute 20 g. de nitrate de sodium. Le nitrate de cobalti-acétopentammine peu soluble, précipite aussitôt (On peut

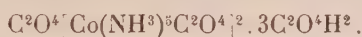
(1) WERNER. *Ber.*, 40, 4111, 1907.

Ce savant a fait une bouillie d'anhydride acétique et de nitrate d'hydroxopentammine. Il filtre et reprend le magma par un grand excès d'eau puis par une solution saturée de nitrate de sodium, ce qui donne le corps cherché en poudre carmin, peu soluble.

aussi utiliser l'azotate d'ammonium). Le sel obtenu est rouge-carmin et pèse 5 g.; comme sa constitution était déjà connue, nous avons dosé le cobalt seulement, à titre de contrôle. (Trouvé : 18,3; calculé pour $(\text{NO}_3)^2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$: 18,04).

La solution de l'acétate de cette série ne donne aucun précipité avec l'alcool, l'acide acétique, le pyrophosphate de sodium, l'iodure de potassium et l'oxalate d'ammonium. Le bichromate du groupe se forme en deux jours environ.

3° *Sel acide de cobalti-oxalato-pentammine*



Ce dérivé n'avait pas encore été signalé. Jørgensen ⁽¹⁾ a préparé le sel neutre et quelques composés acides. Notre mode opératoire est le suivant : La solution d'hydroxyde préparée à partir de 10 g. de chlorure de cobaltichloro-pentammine est traitée par 12 g. d'acide oxalique cristallisé. L'oxalate de cobalti-aquo-pentammine précipite immédiatement mais en chauffant au bain-marie à 50°-60° pendant 3/4 d'heure, il se « redissout » ; on poursuit l'évaporation de la solution à la même température jusqu'à ce que son volume soit réduit à 150 cm³ et laisse ensuite l'évaporation se produire à l'air libre et à la température ordinaire ; un sel de teinte rouge brique, brillant, se dépose ; on l'essore quand le volume de la solution est réduit à 100-105 cm³ et après avoir eu soin d'éliminer une impureté de teinte rouge qui a grimpé le long des parois de la capsule. Le précipité qui pèse 2,5 g. a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_2\text{O}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]_2 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^2$
Co	14,49	14,35
C_2O_4 (libre) . . .	32,12 32,87	32,1
C_2O_4 (total) . . .	64,7	64,2

(1) JØRGENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 11, 423, 1896.

L'acide oxalique libre a été dosé par la soude titrée et l'acide oxalique total à l'aide d'une solution connue de permanganate de potassium, après avoir fait bouillir la substance avec la soude et filtré.

La solution aqueuse du sel obtenu est acide au tournesol ; elle donne un précipité lorsqu'on la traite par une solution de chlorure de calcium et la solution filtrée donne encore de l'oxalate de calcium sous l'action de la chaleur. Une partie de l'acide oxalique est donc dissimulée dans l'ion complexe.

Remarque. — Les eaux-mères de la préparation ci-dessus, neutralisées par l'ammoniaque et agitées, donnent après une demi-heure environ un précipité rouge, en petits cristaux grenus, renfermant à la fois de l'acide oxalique libre et dissimulé, mais de structure beaucoup plus complexe.

4° Sels de carbonato-pentammine $X[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$.

Le nitrate de cette série, préparé d'abord par Vortmann et Blasberg ⁽¹⁾ a été considéré par ces chimistes comme un sel de décammine. Son étude fut reprise par Werner et Goslings ⁽²⁾ qui préparèrent en outre le bromure et l'iodure de la série et par Kranig ⁽³⁾ qui obtint le chlorure et l'oxalate à partir des sels simples cobalteux. Il est difficile, dans cette série, de passer d'un sel à l'autre par double décomposition ; c'est pourquoi, le chlorure n'a jamais été obtenu à partir du nitrate. Par notre méthode générale de préparation des pentammines, ces deux derniers sels furent indifféremment préparés.

Chlorure. — La solution d'hydroxyde d'aquopentamine est traitée par 20 g. de carbonate d'ammonium solide, et portée à 50° tout en ajoutant goutte à goutte, 20 cm³ d'acide

⁽¹⁾ VORTMAN et BLASBERG, *Ber.*, 22, 2640, 1889

⁽²⁾ WERNER et GOSLINGS, *Ber.*, 36, 2380, 1903.

⁽³⁾ KRANIG, *Thèse*, Paris, 1928.

chlorhydrique concentré, puis de nouveau, 20 g. de carbonate en morceaux. La durée totale du chauffage est 20 minutes. On laisse digérer pendant 12 à 18 heures et précipite le chlorure par l'alcool versé peu à peu et en agitant sans cesse avec une spatule pour éviter la formation de chlorure huileux. Après addition de 200 cm³ d'alcool à 97°-98°, puis de 125 cm³ du même corps anhydre, la solution commence à se troubler et abandonne sous la cloche (mais sans faire le vide), au bout d'un jour, un précipité cristallin, violacé, pesant 8 g. Les lavages peuvent alors être effectués avec l'alcool et l'éther, sans crainte de voir le corps obtenu repasser à l'état colloïdal.

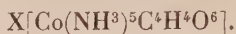
Les cristaux formés sont très solubles dans l'eau et leur solution ne donne aucun précipité, à froid, avec le chlorure de calcium ammoniacal. Le carbonate de calcium n'apparaît que si l'on détruit le complexe par la chaleur. L'analyse du chlorure n'a été faite que dans la mesure qui permettait de l'identifier.

	Trouvé	Calculé pour Cl[Co(NH ³) ₅ CO ³].H ² O
Co. . . .	23,08 22,8	22,91
NH ³ . . .	32,91	33

Les nombres obtenus indiquent que la méthode employée donne un sel pur.

Nitrate. — Sa préparation diffère peu de la précédente puisqu'il suffit de remplacer les 20 cm³ d'acide chlorhydrique par un égal volume d'acide azotique à 36° B^e. La liqueur chauffée à 50° pendant 30 minutes est débarrassée d'un léger précipité noir par filtration, puis donne par action de l'alcool, 7,4 g. de nitrate rouge soyeux, aussi stable à froid que le chlorure vis-à-vis de l'ion calcium.

	Trouvé	Calculé pour NO ³ [Co(NH ³) ₅ CO ³].H ² O
Co . . .	20,75	20,77
NH ³ . . .	29,95	29,93

5° *Sels de cobalti-tartro-pentammine*

Cette série a été signalée par Duff⁽¹⁾ qui a employé l'acide mésotartrique pour l'obtenir ; le nitrate du groupe



a été refait, mais en utilisant l'acide dextrogyre.

20 g. d'acide tartrique finement pulvérisé sont ajoutés à la solution d'hydroxyde d'aquopentammine. On dirige en même temps un courant d'air comprimé dans la liqueur, afin de prévenir sa réduction et chauffe progressivement au bain-marie, sans dépasser la température de 70°. Après filtration du tartrate d'argent éventuellement formé et refroidissement de la liqueur rougeâtre, 100 cm³ d'une solution d'acide azotique ajoutée par petites portions déterminent la précipitation du nitrate de tartro-pentammine rouge brique, au cours de l'heure suivante :

	Trouvé	Calculé pour NO ³ [CoC H ⁴ O ⁶ (NH ³) ⁵]
	—	—
Co . . .	16,15	16,6
NH ³ . . .	24,6	24,0

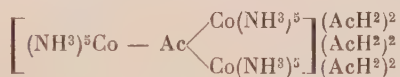
Le sel obtenu est très soluble dans l'eau et produit, par calcination, d'abondantes fumées, ce qui indique la présence d'acide tartrique ; celui-ci est dissimulé vis-à-vis de ses réactifs habituels ; sa solution aqueuse et froide ne précipite pas par le chlorure de calcium, même en présence d'alcool. Avec le nitrate d'argent, elle ne donne un précipité blanc qu'au bout de 12 heures tandis que l'acétate de plomb ne produit aucune réaction, à froid.

(¹) DUFF, *J. Chem. Soc.*, 123, 568, 1923.

6° *Sels de citrato-pentammine* $[\text{Co}(\text{NH}_3)^5\text{C}^6\text{O}^7\text{H}^5]$.

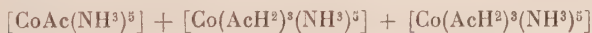
L'hydroxyde d'aquopentammine donne des produits différents suivant qu'on le traite par l'acide citrique libre ou le citrate trisodique; dans le premier cas, il se forme un sel acide étudié plus bas, dans le second, il apparaît un produit extrêmement complexe.

Le « sel acide » a déjà été préparé par Duff ⁽¹⁾ en traitant le nitrate de carbonatopentammine par l'acide citrique. Nous l'avons obtenu facilement sous forme de précipité rouge cristallin en décomposant vers 60°, l'hydroxyde d'aquopentammine par ce même acide. Le corps formé est presque complètement insoluble dans l'eau; cette circonstance rend difficile l'étude de sa constitution. Nos chiffres d'analyse s'accordent avec ceux trouvés par Duff; ce dernier a admis la formule



dans laquelle Ac représente le radical citrique $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7$.

Nous préférons attribuer au corps trouvé, celle de trois composés non électrolytes



les deux derniers complexes écrits étant identiques. Comme ils renferment des anions acides, ces derniers ont une grande tendance à se libérer du complexe, surtout sous l'action de la soude, c'est ce qui expliquerait la conductibilité croissante en fonction du temps, du mélange complexe obtenu. Les diverses expériences que nous avons faites avec ce corps insoluble ne nous permettent pas de donner la préférence à une formule plutôt qu'à une autre, mais nous croyons notre

(1) DUFF, *J. Chem. Soc.*, 123, 568, 1923.

méthode de préparation susceptible de donner plus aisément naissance à trois pentammines qu'à une pentadécamine.

	Calculé	Trouvé pour les deux formules ci-dessus	
Co . . .	10,0	9,66	9,71
NH ³ . . .	14,4		14,8

L'acide citrique « libre » a été dosé à l'aide d'une liqueur titrée de soude avec la phtaléine comme indicateur et en utilisant, dans tous les essais, de l'eau récemment bouillie. Les nombres trouvés s'accordent bien avec l'existence de 6 groupements monovalents AcH^2 dans la molécule.

Poids de substance utilisée	Nombre de cm ³ de soude		Conditions
	calculés	versés	
0 g. 2198 . . .	8,65	8,8	à 50°
0 g. 2448 . . .	9,6	9,2	à 15°
0 g. 2019 . . .	7,9	8,37	à 15°
0 g. 2030 . . .	7,99	8,15	à 15°

7^e Sels de chloro-pentammine $\text{X}^2[\text{CoCl}(\text{NH}^3)^5]$.

La préparation des corps de cette série par le procédé général n'a pas beaucoup d'intérêt puisqu'elle est inverse de l'obtention de l'hydroxyde d'aquopentammine. Nous y faisons allusion ici pour étudier la généralité de la méthode et pour signaler que c'est, de toutes les réactions étudiées, celle qui donne le meilleur rendement. Elle a lieu à froid et est presque quantitative, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Cette circonstance heureuse est pourtant gênante dans certaines préparations de pentammines si l'on veut isoler une série par son chlorure, toujours facile à doser. Ce dernier est, le plus souvent, souillé de chlorure de chloro-pentammine, assez délicat à éliminer.

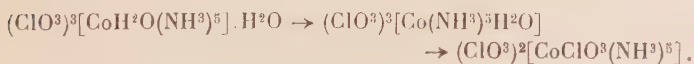
8° *Sels de chlorato-pentammine* $X^2[CoClO^3(NH^3)^5]$.

Cette série est nouvelle et découle du chlorate



qui s'obtient de la façon suivante : On sait qu'une solution d'acide chlorique est instable et donne naissance à l'acide perchlorique quand on la chauffe. Cette propriété nous a conduit à modifier le procédé habituel et à opérer à 15°. La solution d'hydroxyde d'aquopentammine est placée sous la cloche à vide, après lui avoir ajouté 150 cm³ d'une solution d'acide chlorique de densité 1,120. Quand l'évaporation est presque achevée, il apparaît de magnifiques cristaux rouge-grenat ayant la forme de prismes allongés, atteignant parfois 2 cm. de long. Il faut éviter de pousser trop loin, la concentration, car les cristaux formés se délitent. D'autre part les eaux-mères laissent déposer en petite quantité des cristaux en larges plaques hexagonales et non examinés.

Le poids de sel obtenu par ce procédé est 8,1 g. ce qui correspond à un rendement de 47 o/o par rapport au cobalt. Sous la cloche à vide, en présence de l'oxygène, du chlore et des eaux-mères, les deux molécules d'eau de cristallisation du chlorate préparé ne se dégagent pas, mais si le sel est placé, à nouveau, dans le vide, après son isolement, il ternit et commence à se déshydrater ; la deuxième molécule d'eau part toutefois plus difficilement que la première. Cette expérience semble nous prouver que les cristaux initiaux étaient constitués par le chlorate roséocobaltique déshydraté suivant le schéma :



En réalité, cette hypothèse admissible, *à priori*, doit être rejetée, car les essais exécutés ci-dessous nous montrent bien

que notre sel est du type acidopentammine et comme, de plus, nous avons préparé le chlorate roséocobaltique qui est différent de notre produit, l'objection tombe d'elle-même. L'analyse du dihydrate a conduit aux nombres suivants :

	Trouvé	Calculé pour (ClO ₃) ₂ [Co(NH ₃) ₅ ClO ₃].2H ₂ O
Co	13,59	13,7
Cl	24,07	24,7
NH ₃	20,23	19,74
H ₂ O	8,41	8,36

Les mesures de conductibilité ont été effectuées dans l'eau à 25°, immédiatement après la dissolution :

<i>v</i>	32	64	128	256	512	1 024	2 048
<i>μ</i>	207	232	257	278	293	309	330

Ces nombres expriment moins l'existence de trois ions que la manifestation d'une rapide hydrolyse. Ils ne surprennent point du fait que l'acide chlorique est un acide fort et qu'il possède, ainsi que ses sels, des conductibilités anormales. Ainsi Ostwald (1) a donné pour cet acide, à 25° :

<i>v</i>	32	128	1 024
<i>μ</i>	363	377	377

On ne possède aucun chiffre pour les solutions de chlorate d'aquopentammine mais, il est hors de doute que ce sel se forme par hydrolyse de notre composé.

Les principales réactions de la solution aqueuse de ce dernier sont les suivantes : le cobaltinitrite de sodium détermine un précipité jaune d'or étudié plus loin et le bichromate de potassium, un dépôt rouge brique foncé, au bout de quelques minutes. Un précipité rouge orangé apparaît sous l'action de l'oxalate d'ammonium ; le ferrocyanure de potassium permet

(1) OSTWALD, *Lehrbuch der allgem. Chem.*, p. 123 et *Z. phys. Chem.*, 106, 1887.

d'obtenir un louche blanchâtre, puis un corps insoluble, marron, au bout de 24 heures; le ferricyanure de potassium, en excès donne après quelques minutes et en absence d'acide chlorhydrique, un dépôt rouge qui augmente lentement dans la suite. Quelques gouttes d'une solution de pyrophosphate de sodium produisent un trouble rougeâtre immédiat, puis, par addition de réactif, le louche disparaît et des cristaux rouges apparaissent en un temps qui n'est jamais inférieur à 24 heures. La solution fraîche de notre sel ne renferme donc pas d'ions aquopentammine.

On n'observe aucun phénomène avec le dithionate de sodium solide ou en solution et, *par addition d'alcool*, le dithionate de sodium précipite. Il faut insister sur cet essai, car la solution de chlorate, même si elle est hydrolysée légèrement ne peut être confondue avec celle d'un dérivé roséocobaltique qui précipiterait dans ces conditions, non pas le dithionate de sodium mais le dithionate de dithionatopentammine.

Le sel préparé n'a donc pas la formule



comme pourraient le faire croire : 1° l'anomalie de la déshydratation; 2° les chiffres d'analyse qui s'accordent exactement avec cette formule; 3° les nombres trop élevés pour la conductibilité qui correspondent, semble-t-il, à l'existence de quatre ions.

Pour détruire toute analogie entre les deux chlorates, nous avons préparé celui d'aquopentammine, *en solution*, en traitant, à l'air libre, l'hydroxyde roséocobaltique par une solution d'acide chlorique; la liqueur neutre donne le précipité caractéristique avec les pyrophosphates, puis nous l'avons traitée, au bout d'une demi-heure par un excès d'acide et par une solution de dithionate de sodium. L'alcool donne alors un dépôt rouge saumon cristallisé en aiguilles et ana-

lysé plus loin. Il ne renferme pas de chlore ; c'est le dithionate de dithionatopentammine.

En résumé, une série *nouvelle* de pentamines a été préparée, celle des chloratopentamines ; de plus, cette étude a donné une méthode distinctive de grande sensibilité pour le chlorate roséo et son isomère d'hydratation, le chlorate de chloratopentammine.

Remarque. — Les acides tartrique et citrique, le sulfo-cyanure d'ammonium, le nitrate et le sulfate de potassium ne donnent aucun précipité avec la solution de chlorate de chloratopentammine.

Cobaltinitrite de chloratopentammine. — Ce sel insoluble, auquel il a été fait allusion plus haut, paraissant convenir comme réactif caractéristique des chloratopentamines a été spécialement étudié.

La solution aqueuse, concentrée et fraîche d'un gramme de chlorate est additionnée, à 18°, d'une solution, préparée au moment de l'emploi, de 0,938 g. de cobaltinitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau. Un précipité jaune d'or se forme immédiatement et pèse 1 g. après essorage, lavage à l'alcool à 92° et à l'éther. Ce sel a bien la couleur de l'anion précipitant, conformément à une règle que nous avons reconnue souvent exacte :

« Quand on combine un anion et un cation complexes hexacoordonnés et colorés, le sel formé a la même couleur que l'anion, les noyaux métalliques étant constitués par du cobalt ou du chrome ».

L'analyse du cobaltinitrite préparé a conduit aux nombres suivants :

	Trouvé	Calculé pour [Co(NO ²) ⁶] ² [Co(ClO ³)(NH ³) ⁵] ³
Co	22,2	21,81
Cl	7,86	7,80
NO	27,1	26,6
NH ³	18,9	18,85

9° Sels de perchloratopentammine $X^2[CoClO_4(NH_3)^5]$.

Cette série de composés est entièrement nouvelle et les difficultés signalées au chapitre précédent se rencontrent ici pour distinguer le perchlorate d'aquopentammine du sel de perchloratopentammine obtenu :



Il convient de faire observer que depuis la mise au point de ce travail, C. Hassel et G. Böttker ⁽¹⁾ ont obtenu un sel cristallisé en octaèdres rouge foncé qu'ils considèrent comme le perchlorate d'aquopentammine. Ils ont employé une méthode à peu près analogue à la nôtre et traité le chlorure purpurécobaltique par l'oxyde d'argent; la solution obtenue a été simplement neutralisée par l'acide perchlorique et abandonné des cristaux par évaporation spontanée à l'air libre. La conductibilité moléculaire n'est pas mesurée, mais il est hors de doute que les chimistes allemands ont obtenu le perchlorate d'aquopentammine $(ClO_4)^3[CoH^2O(NH_3)^5]$.

Nous allons mentionner minutieusement la préparation du sel de perchloratopentammine afin de la distinguer de la précédente; d'ailleurs, depuis la publication de MM. Hassel et Bodtker, nous avons pu mettre en évidence deux ions perchloriques libres dans la molécule de notre sel.

La solution d'hydroxyde d'aquopentammine (300 cm³) préparée à partir de 10 g. de chlorure de chloropentammine est additionnée de 150 g. d'une solution d'acide perchlorique pur de densité 1,615; on obtient immédiatement un précipité qu'on laisse digérer pendant 15 heures, sans chauffer, avec l'excès d'acide perchlorique. Dans la suite, cette prescription étant reconnue superflue l'opération put être abrégée en maintenant au contact seulement pendant 3 heures à la tem-

(1) HASSEL et BODTKER, *Z. anorg. Chem.*, 174, 24, 1928.

pérature ordinaire, puis chauffant au bain-marie à 30°-32° pendant une heure et demie.

Au bout de ce temps, la solution est presque décolorée et le précipité rouge tuile est filtré, lavé avec l'éther afin d'éliminer l'acide, puis, deux fois avec l'alcool à 98° et encore une fois avec un peu d'éther. La substance obtenue est très soluble dans l'eau et très légèrement dissoute par l'alcool à 95°; elle pèse sensiblement 8 g.

En utilisant dans la préparation, l'acide perchlorique de densité 1,125, la précipitation est très lente et le sel formé n'a plus le même aspect.

Le perchlorate trouvé, chauffé pendant une heure à 95° ne subit aucune perte de poids; d'ailleurs les nombres obtenus plus bas ne laissent aucune possibilité d'existence pour l'eau de cristallisation ou même de constitution. Chauffés plus fortement, les cristaux déflagrent.

	Trouvé	Calculé pour (ClO ⁴) ₂ [CoClO ⁴ (NH ₃) ₅]
Co	13,47	13,33
NH ₃	19,00	19,20
Cl	23,88	24,0

La conductibilité fut mesurée en solution aqueuse, à 25° :

<i>v</i>	32	64	128	256	512	1 024	2 048
<i>μ</i>	250	269	283	304	313	330	343

On sait que l'acide perchlorique lui-même donne des nombres considérablement plus élevés que ceux des autres monoacides; ce fait a, sans doute, une influence sur les chiffres trouvés ci-dessus pour que l'on puisse conclure à la présence de trois ions dans la molécule; d'autre part, ils sont trop faibles pour s'accorder avec celle de quatre ions.

Les principales réactions de la solution aqueuse et fraîche sont les suivantes : elle donne immédiatement avec le cobaltinitrite de sodium, le bichromate, le ferricyanure et l'oxalate de potassium, des précipités de teintes respectives : orangé,

rouge, brun et marron. Avec le ferrocyanure de potassium la liqueur devient verte, puis marron ; peu après, on observe un dépôt de même couleur ; l'acide citrique forme un précipité rose de citrate ; le pyrophosphate de sodium donne d'abord un léger louche qui disparaît bientôt dans un excès de réactif ; après 15 heures, on obtient des cristaux rouges

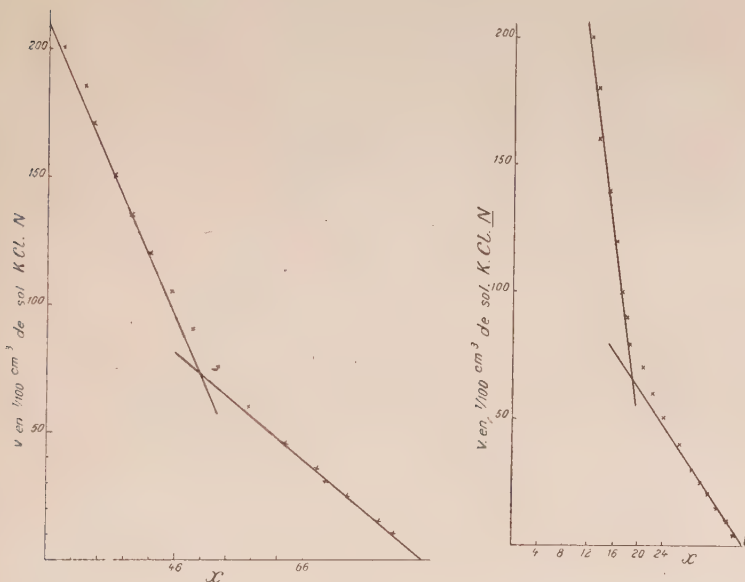
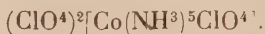


Fig. 1.

tandis que la solution se décolore. La solution fraîche de notre sel ne renfermait donc pas d'ions aquopentammine.

L'acide perchlorique libre fut titré par la méthode des conductibilités de Berthelot-Dutoit, en plaçant une solution normale de chlorure de potassium dans la microburette ; plusieurs mesures ont été faites en faisant varier les conditions ; ainsi dans la première, citée plus bas, nous avons ajouté 5 cm³ d'alcool à 92°. Le minimum est alors beaucoup plus net ; les résultats conduisent dans tous les cas à la con-

clusion attendue : dans la molécule du sel perchlorato, les deux tiers seulement de l'acide perchlorique sont à l'état d'ions libres et la formule doit bien s'écrire :



La concentration la plus favorable pour le dosage est 0,12 g. à 0,15 g. de substance pour 10 cm³ d'eau (fig. 1).

Courbe 1. — 0,1 425 g. de substance dans 10 cm³ d'eau et 5 cm³ d'alcool. Calculé : 0,66 cm³ de solution normale de chlorure de potassium ; trouvé : 0,73 cm³.

Courbe 2. — 0,1 363 g. de substance dans 10 cm³ d'eau. Calculé : 0,63 cm³ de solution normale de réactif. Trouvé : 0,67 cm³.

Nous aurions voulu atteindre un résultat identique à l'aide d'une solution de nitron, mais la nécessité de dissoudre ce corps dans l'acide acétique a conduit à des résultats analytiques, intermédiaires entre deux et trois ions perchloriques libres. L'acide acétique altère sans doute lentement le complexe, au cours du dosage et fait passer le reste perchlorique dissimulé, à l'état d'ion.

Remarque. — Dans une étude récente, Weinland et V. Beck ⁽¹⁾ ont cru devoir conclure que le groupement perchlorique ne pouvait se souder au cobalt pour donner un sel complexe, attendu qu'en chauffant le perchlorate roséocobaltique, celui-ci s'est transformé en perchlorate de cobaltohexahydrine $(\text{ClO}^4)^2[\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^6]$, à une température voisine de 120°. Nous ne voulons pas critiquer cette expérience puisque nous n'avons pas opéré à une température aussi haute. Comme les conditions expérimentales et les buts poursuivis étaient différents, je pense que nos expériences ne sont pas réciproquement infirmées.

(1) WEINLAND et VALENTINE BECK. *Arch. Pharm.*, 265, 354, 1927.

10⁰ *Sels de bromo-pentammine* $X^2[CoBr(NH^3)^5]$.

Les composés de cette série ont été découverts par Jørgensen (1). La méthode particulière suivie par ce savant fut le point de départ de tout ce travail. La préparation du bromure a été refaite de la façon suivante :

50 cm³ d'une solution d'acide bromhydrique concentré, de densité 1,38 sont chauffés à 70° avec la solution d'hydroxyde d'aquopentammine préparée comme d'habitude avec 10 g. de chlorure purpurécobaltique. Le bromure d'aquopentammine rose précipite d'abord, puis, après une heure de chauffage au bain-marie, il se transforme en bromure de bromopentammine violet pourpre, insoluble dans le milieu bromhydrique où il a pris naissance et pesant 8,5 g. Le rendement est alors 55 o/o par rapport au poids de cobalt utilisé.

11⁰ *Sels de bromatopentammine* $X^2[CoBrO^3(NH^3)^5]$.

Les sels de bromatopentammine n'ont pas encore été signalés ; il en est de même pour le bromate de cobalti-aquopentammine que nous avons isolé pour faciliter l'identification des premiers.

La solution d'hydroxyde est traitée par 150 cm³ d'une solution d'acide bromique à 10 o/o ($d = 1,14$) et chauffée au bain-marie jusqu'à 35° ; un peu de brome se dégage, puis la solution est abandonnée pendant deux jours dans un flacon bouché, à la température ordinaire. Enfin, on lui ajoute 230 cm³ d'alcool absolu et 70 cm³ d'alcool à 98°. Il se forme 2 g. d'un précipité rouge-saumon, cristallisé en aiguilles dont la formule et les propriétés s'accordent avec celles du bromate de cobalti-aquopentammine.

L'addition aux eaux-mères d'une plus grande quantité

(1) JØRGENSEN, *Journ. Prakt. Chem.* 19, 49, 1879.

d'alcool provoque le dépôt d'un sel rouge-violet qui est un mélange.

Sans addition d'alcool, après filtration des cristaux en aiguilles, la liqueur initiale laisse déposer un sel violet, non explosif, identifié avec le bromure de bromopentammine.

Bromate de cobalti-aquopentammine. — Le sel rouge-saumon est très soluble dans l'eau et commence à se décomposer à 95° avec dégagement de brome. Fortement chauffé, il explose et laisse un résidu vert de bromure de cobalt anhydre. La solution aqueuse est rouge orangé; aussitôt après sa dissolution, elle donne le précipité caractéristique de pyrophosphate roséo.

	Trouvé	Calculé pour (BrO ³) ³ [Co(NH ³) ⁵ H ² O].H ² O
Co . . .	10,25	10,46
NH ³ . .	15,0	15,07
H ² O . .	5,9	6,3
Br . . .	44,6 44,8	42,5

Le radical BrO³ a été dosé par oxydation de l'iodure de potassium, en solution chlorhydrique et l'iode libéré fut déterminé au moyen d'une liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

Bromate de cobalti-bromatopentammine. — A 20°, le bromate de cobalti-aquopentammine perd avec la même facilité, ses deux molécules d'eau dans le vide, ce qui conduit au bromate de bromatopentammine.

Ce dernier est très soluble dans l'eau, explose par chauffage; sa solution rose-rouge donne une réaction négative avec les pyrophosphates.

Les mesures de conductibilité effectuées à 25°, nous font conclure à la présence de trois ions pour la concentration $v = 64$ et à celle de quatre ions, aux grandes dilutions; le sel d'aquopentammine se reformant par hydrolyse.

v	64	128	256	512	1 024	2 048
μ	262	290	320	350	369	391

Les divers résultats obtenus dans ce chapitre montrent que l'acide chlorique et l'acide bromique semblent se comporter différemment vis-à-vis de l'hydroxyde d'aquopentammine.

12° *Sels d'iodopentamminé* $X^2[CoI(NH^3)^5]$.

Cette série a été découverte par Werner, en 1907 ⁽¹⁾, en partant, soit de l'iodure d'aquopentammine, soit de l'iodure de nitropentammine. La synthèse complète en a été faite par C. Duval ⁽²⁾ à partir de l'iodure cobalteux; ce dernier a préparé en outre le sulfate et l'acétate de la série.

Notre méthode générale se montre difficile à appliquer aux iodopentammines en raison du grand pouvoir réducteur de l'acide iodhydrique sur la liqueur oxydante d'hydrate roséo; d'autre part, l'emploi des iodures alcalins n'a pas conduit au résultat cherché.

On chauffe doucement au bain-marie, pendant deux heures et sans dépasser 70°, la solution d'hydrate en ajoutant peu à peu 100 g. d'acide iodhydrique pur de densité 1,97 et en envoyant un courant d'air comprimé. On filtre un précipité de couleur rougeâtre pesant 8 g. et renfermant surtout de l'iodure d'aquopentammine; celui-ci fut transformé en nitrate d'iodopentammine par la méthode de Werner. Rendement : 4 g.

Les eaux-mères abandonnent au bout de deux jours quelques cristaux rouge foncé d'iodure cobalteux; après filtration et addition de 25 cm³ d'ammoniaque concentrée, elles permettent de recueillir ultérieurement, 2 g. d'iodure vert olive.

(1) WERNER, *Ber.*, 37, 3007, 1907.

(2) DUVAL, *Thèse*, Paris, 1927.

130 *Sels d'iodatopentammine* $X^2[CoIO^3(NH^3)^5]$.

Nous avons obtenu et étudié l'iodate acide de cette série ; c'est un sel nouveau de formule $(IO^3)^2[CoIO^3(NH^3)^5].IO^3H$.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie, pendant une heure, à 60°, 22 g. d'acide iodique cristallisé avec l'hydroxyde d'aquopentammine formé suivant le procédé habituel. Le précipité orangé pâle, obtenu d'abord, devient brun-rouge tandis que les eaux-mères se décolorent ; on obtient ainsi 26 g. de sel brut qui après lavage avec un peu d'eau, avec l'alcool à 50 o/o et l'éther, est redissous à 50° dans le moins d'eau possible et traité par 11,8 g. d'acide iodique en solution concentrée. Le terme final est un précipité rouge-brun pesant 20 g.

	Trouvé	Calculé pour $(IO^3)^2[Co(NH^3)^5IO^3].IO^3H$
Co . . .	6,94	6,98
I	58,6 58,3	60,1
NH ³ . . .	9,98	10,05

L'acide iodique a été dosé, après réduction, sous forme d'iodure d'argent puis grâce à son pouvoir oxydant sur l'iodure de potassium, en solution chlorhydrique.

Les mesures de conductibilité conduisent à 25° à l'existence de 5 ions en solution aqueuse ; en effet, la valeur trouvée est $\mu = 533$ pour $v = 1000$.

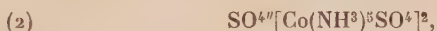
Pour $v < 1000$, l'insolubilité du sel ne permet pas de compléter les mesures. Sans succès, d'ailleurs, nous avons essayé de titrer l'acide iodique libre par conductibilité avec une liqueur de soude connue. Le dosage avec l'héliantine n'est pas précis non plus ; par addition de base, il se produit une coloration orangée qui vire graduellement au rouge et fausse les résultats.

14° Sels de persulfatopentammine X $[\text{CoSO}^4(\text{NH}^3)^5]$.

En appliquant la méthode générale au persulfate d'ammonium, nous avons isolé un sel auquel nous avons attribué, à la suite des analyses chimiques et physico-chimiques, la formule :



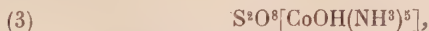
Si l'on rapproche ce corps du sulfate de cobalti-sulfatopentammine :



on voit que les deux radicaux complexes figurant dans ces formules ont la même composition centésimale et sont par là même isomères ⁽¹⁾.

Nous avons étudié, dans une Communication à l'Académie des Sciences ⁽²⁾, ce cas nouveau d'isométrie, en mettant surtout en évidence les différences entre les deux ions complexes $[\text{Co}(\text{NH}^3)^5\text{SO}^4]$.

Sur ces entrefaites, M. Klement a publié ⁽³⁾ une courte note intitulée : « Remarque sur un travail de « Duval » et dans laquelle il réfute la formule (1) donnée plus haut et propose à la place celle d'un persulfate de cobalti-hydroxopentammine :



qui n'en diffère que par un atome d'hydrogène. Il s'étonne aussi de ce fait que la formule (1) renferme un ion $\text{SO}^{4''}$ alors qu'aucun sulfate n'est entré dans la préparation. Enfin, M. Klement ne voit pas pourquoi nous avons écrit l'acide persulfurique SO^4H , alors que la formule généralement admise pour cet acide est $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$.

⁽¹⁾ Raymonde DUVAL, *C. R.*, 189, 537, 1929.

⁽²⁾ Raymonde DUVAL, *C. R.*, 191, 843, 1930.

⁽³⁾ KLEMENT, *Z. anorg. Chem.*, 199, 367, 1931.

Ce travail était achevé et rédigé, mais nous avons voulu reprendre l'étude de cette série afin de voir jusqu'à quel point les vives critiques de M. Klement étaient fondées. Nous sommes alors amenés aux conclusions suivantes : La méthode initiale de préparation indiquée dans notre première note conduit constamment au sel de formule (1).

L'analyse et les propriétés chimiques que l'on trouvera plus loin ne s'accordent qu'avec cette formule, si l'on admet la constance de la coordinence du cobalt.

Le sel « rouge saumon à reflet bleu » de M. Klement a une existence probable mais il a été impossible de l'obtenir à l'état de pureté. Il ne peut s'identifier avec le nôtre.

Or, le chimiste allemand a refait scrupuleusement notre préparation ; la divergence peut être due à ce fait que nous n'utilisons pas un persulfate d'ammonium identique, un alcool de même titre pour effectuer la précipitation ; enfin, le mode d'éclairement du laboratoire est à considérer ; on sait que la lumière influe beaucoup sur la décomposition de l'acide persulfurique et de ses sels. Nous préciserons donc notre mode opératoire un peu plus loin.

En accord avec M. Klement, il est bien évident que nous avons exclus l'acide sulfurique pour notre préparation et cependant, le sel trouvé (formule 1) est un sulfate. Nous faisons remarquer que les persulfates s'hydrolysent avec facilité suivant la réaction bien connue :



ou :



Or, au cours de la préparation ci-dessous, le persulfate utilisé reste pendant deux jours au contact de l'eau.

En outre, nous le faisons réagir sur l'hydroxyde de cobalt-aquopentammine préparé à partir d'hydroxyde d'argent, mais le complexe cobaltique utilisé est très instable ; au bout d'une demi-heure, à 15°, il commence à se dissocier en

hydrate cobaltique et ammoniacque et celle-ci est oxydée, comme chacun sait, par les persulfates avec production d'azote, tandis que le persel passe à l'état de sulfate. C'est une réaction monomoléculaire classique facilitée par la présence d'ion argent. Comme notre manipulation n'est pas instantanée et qu'il peut passer un peu d'hydroxyde d'argent à travers le filtre, la réaction ci-dessus peut se produire. Nous lui attachons cependant moins d'importance qu'à l'hydrolyse et à la photolyse.

Ainsi, une partie du persulfate est réduit à l'état de sulfate au cours de la manipulation.

Enfin, l'acide persulfurique doit-il avoir la formule simple ou la formule double ?

Nous avons fait la bibliographie complète de cet acide et avons constaté que *le poids moléculaire n'est pas connu avec certitude*. Il y a autant d'arguments indirects en faveur de la formule SO^4H que de la formule $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$. Ils s'appuient, soit sur des mesures de cinétique de décomposition, soit sur des mesures de conductibilité, tout aussi contestables les unes que les autres.

L'acide persulfurique s'écrit peut-être habituellement $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$, mais lorsqu'il est dissimulé dans le corps que nous avons préparé, nous sommes forcés de lui attribuer la formule simple.

Préparation. — La solution d'hydroxyde d'aquopentamine obtenue à partir de 10 g. de chlorure purpurécobaltique est traitée par 25 g. de persulfate d'ammonium à 23°-25°, puis on laisse digérer pendant deux jours à la température ordinaire. On filtre un peu d'oxyde de cobalt, éventuellement formé et ajoute peu à peu 30 g. de sel solide tout en agitant. Après 15 à 20 minutes, la solution est filtrée à nouveau et traitée par 200 cm³ d'alcool à 92° en remuant constamment avec une spatule. Un précipité rouge tuile non dichroïque se sépare ; on le filtre après 20 minutes, lave avec l'alcool et l'éther et sèche à l'air entre des feuilles de

papier-filtre. Il pèse 7,6 g. La solution aqueuse du sel obtenu n'est pas alcaline au tournesol et ne chasse pas l'ammoniac du chlorure d'ammonium ; ce n'est donc pas un sel hydroxo et ces deux réactions négatives l'éloignent du produit obtenu par Klement.

Nous avons recommencé la préparation une douzaine de fois en utilisant des persulfates de provenances diverses. Le rendement a varié de 5,5 g. à 7,6 g. La préparation décrite ci-dessus a été faite avec un produit titrant 84,3 o/o de persulfate réel (dosage par gravimétrie sous forme de sulfate de baryum et contrôle volumétrique à l'aide du système iode-thiosulfate). Toutes les manipulations furent exécutées dans un laboratoire non éclairé directement par la lumière solaire.

Analyse et propriétés chimiques. — Le cobalt fut dosé par électrolyse et l'ammoniac par distillation. Le soufre total a été obtenu en faisant bouillir la substance pendant 30 minutes avec du chlorure de baryum ; on ajoute alors un peu d'acide azotique ou chlorhydrique pour dissoudre l'hydroxyde de cobalt formé :

	Trouvé	Calculé pour $\text{SO}_4^{11}[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)^5], \text{H}_2\text{O}$
Co	17,01	16,66
NH_3	24,15	24,10
SO_4 (total) . . .	54,08	54,23

Les mesures de conductibilité effectuées à 25° ont fourni le tableau suivant :

ν	32	64	128	256	512	1 024
μ	106	120	139	165	198	239

Ces nombres indiquent que le sel est susceptible de libérer deux ions aux grandes concentrations. M. Klement fait remarquer qu'ils s'accordent aussi avec sa formule, ce qui est tout naturel.

La molécule d'eau ne part pas à froid dans la cloche à

vide ; doit-on en conclure qu'elle est dissimulée dans l'ion cobaltique complexe. Ce n'est pas notre avis ; nous la croyons plutôt associée au groupement SO^4 libre comme dans tous les sulfates analogues. Moles et Crespi ont vérifié récemment, par voie expérimentale, qu'il en était bien ainsi ⁽¹⁾. Ces deux savants concluent de leurs mesures que l'on $\text{SO}^4.\text{OH}^2$ doit être stable au-dessous de 200° . Il ne faut donc pas être surpris si certaines cobaltiammines sulfatées, quoique n'appartenant pas au type roséo, sont si difficiles à déshydrater.

La suite de l'analyse se comprendra mieux après l'examen des propriétés chimiques.

La solution aqueuse de sulfate de persulfatopentamine renfermant une molécule dans 32 litres d'eau, ce qui correspond à peu près à la saturation, donne avec la potasse un dégagement d'ammoniac et avec le nitrate d'argent un précipité noir d'oxyde d'argent qui se transforme ensuite entièrement en sulfate d'argent. Une solution de nitrate d'argent ammoniacal fournit un abondant dégagement d'azote. L'iodure de potassium n'agit pas immédiatement ; la liqueur reste rose pendant un quart d'heure puis, peu à peu, se colore en jaune par suite de la libération d'iode ; on connaît la réaction bimoléculaire des iodures sur les persulfates. Un précipité blanc se forme immédiatement par addition de chlorure de baryum. Après dépôt complet et filtration, un *nouveau précipité* de sulfate de baryum apparaît à l'ébullition si l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique. Cette expérience me semble difficilement explicable avec l'existence du sel de formule (3) de M. Klement. Il est plus logique d'admettre que le complexe étudié *renferme du soufre dissimulé*.

Une solution aqueuse d'acétate de plomb produit immédiatement un précipité blanc de sulfate. Au bout de 12 heures

(1) MOLES et CRESPI, *Z. phys. Chem.*, 130, 337, 1927. *Anales esp.* 25, 549, 1927.

de repos, le dépôt est devenu noir. Il se produit un phénomène analogue lorsqu'on traite de la même façon un mélange de sulfate et de persulfate alcalins.

Il était logique d'espérer que la benzidine en solution chlorhydrique aurait permis de doser seulement l'ion sulfate libre. Or, une solution type de persulfate donne avec la benzidine un précipité et une coloration jaunes, puis il y a décomposition rapide et formation d'un précipité noir floconneux. Si l'on traite maintenant la solution du sel complexe par la diamine, il se produit immédiatement le précipité noir, soluble seulement dans l'acide chlorhydrique fort qui dissout aussi, à la longue, le sulfate de benzidine formé. Notre titrage par conductibilité n'a donc pu être effectué, mais nous avons trouvé une méthode de grande sensibilité pour la recherche des sulfates en *présence des persulfates* dans les complexes du cobalt.

La solution aqueuse de sulfate de persulfatopentamine qui est neutre au tournesol donne avec les pyrophosphates un louche rose qui disparaît bientôt, la couleur passe du rose saumon au rose et après quelque temps des cristaux brillants apparaissent dans la solution. Notre sel n'est donc pas du type roséocobaltique. Le bichromate de potassium donne un précipité rougeâtre ; le ferricyanure détermine, au bout d'une dizaine de minutes, un dépôt cristallin jaune-brun ; le ferrocyanure se comporte différemment, puisqu'il fournit un précipité jaunâtre instable, verdissant, puis brunissant à la longue. Le chromate de potassium donne de gros cristaux rouge-grenat et le cobaltinitrite de sodium détermine la production d'un corps jaune insoluble.

Le nitrate et le dithionate de potassium ne réagissent pas.

Enfin, nous avons effectué un dosage du groupement persulfate à l'aide de l'iodure de potassium. Comme le poids de soufre total est déjà connu, il est facile d'en déduire la part contributive du sulfate.

D'après la formule (3) de M. Klement, cette quantité de sulfate *doit être nulle*.

L'expérience nous a montré qu'il y avait dans notre complexe, *la moitié du soufre, sous forme de sulfate, et l'autre moitié, à l'état de persulfate*.

Il fallait d'abord s'assurer — car le fait est omis dans les manuels de chimie analytique — que le cobalt trivalent dissimulé ne libère pas d'iode dans les conditions du dosage, ce qui fut vérifié avec un certain nombre de cobaltiammines bien connues.

On verse un poids donné de sulfate de persulfatopentamine dans une solution de 1 à 2 g. d'iodure de potassium dans 200 cm³ d'eau avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique binormal et abandonne le tout en vase clos, pendant 18 heures. Un vase témoin renfermant seulement l'iodure et l'acide chlorhydrique permettait éventuellement de faire une correction.

La solution antagoniste renferme 15,33 g. de thiosulfate par litre.

1° 0,0310 g. de substance nécessitent 8,4 cm³ de solution de thiosulfate (Calculé 8,9 cm³).

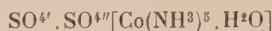
2° 0,2854 g. ont donné un poids d'iode réagissant sur 8,15 cm³ de liqueur titrée (Calculé 8,18 cm³).

La composition centésimale définitive de la substance peut être ainsi établie.

	Trouvé	Calculé pour SO ⁴ [CoSO ⁴ (NH ³) ₅].H ² O
Co	17,01	16,66
NH ³	24,15	24,10
SO ⁴	27,12	27,11
SO ⁴ ''	26,96	27,11

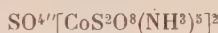
La formule (3) proposée par Klement étant incompatible avec l'analyse et les propriétés de notre sel, il ne nous reste plus qu'à envisager les autres formules identiques.

Le sulfate-persulfate roséocobaltique :



(ou la formule double de celle-ci), ne peut se confondre avec notre sel car il ne donnerait pas une réaction identique avec le chlorure de baryum et les pyrophosphates ; les dosages d'iode seraient en accord, mais les mesures de conductibilité seraient difficiles à interpréter.

Si l'acide persulfurique s'écrit $\text{S}^2\text{O}_8\text{H}^2$, on doit aboutir au complexe de formule :



dont la composition centésimale est complètement différente de celle du composé (1).

Enfin, la formule double :



est à rejeter puisqu'elle prévoit l'existence de trois ions.

Isomérisie de radicaux. — Nous avons établi, au cours du long paragraphe précédent la formule :



et le radical cobaltique complexe est isomère avec celui du sulfate de sulfatopentammine :



dont l'existence ne fait plus de doute depuis les travaux de M. Paul Job ⁽¹⁾. Examinons séparément les propriétés de l'ion complexe. La couleur est différente, rouge tuile pour le premier, rose pour l'autre.

La susceptibilité moléculaire des deux sulfates a été mesurée à l'aide de la balance Curie-Chéneveau, à 15° en utilisant le pyrophosphate de manganèse comme étalon ; les

(1) PAUL JOB, *Thèse*. Paris, 1921.

densités furent déterminées par flottage dans un mélange de toluène et d'iodure de méthylène.

	Densité	$\chi \cdot 10^6$
Sel (1)	2,1	— 588
Sel (2)	1,7	— 212

En se servant des modules de Pascal (¹), on peut en déduire les susceptibilités de chacun des deux radicaux cobaltiques complexes. La molécule d'eau figurant dans le sel (1) a été comptée comme eau de cristallisation, par suite, les nombres donnés plus bas devront sans doute être retouchés dans l'avenir, si l'on démontre d'une façon indiscutable, qu'elle est liée au soufre du groupement SO_4'' .

$$\chi_1 : - 537 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi_2 : - 80 \cdot 10^{-6}.$$

Le cobalt est donc plus fortement dissimulé dans l'ion persulfatopentammine que dans l'autre. Il doit bien en être ainsi, d'après les idées généralement admises, puisque l'acide persulfurique est plus faible et moins stable au sein de l'eau, que l'acide sulfurique.

Les spectres d'absorption des solutions aqueuses des deux sulfates donnant des radicaux isomères, ont été photographiés dans la partie visible du spectre et comparés qualitativement. Nous avons étudié comparativement les spectres correspondant aux dilutions $v = 125, 250, 500, 1\,000, 2\,000$ et $4\,000$, celui du fer étant choisi comme référence. Les courbes d'absorption ont été ensuite tracées à l'aide du microphotomètre de Chalonge et Lambert, profitant ainsi de toutes les ressources du laboratoire.

Pour les trois premières concentrations indiquées, les courbes (fig. 2) ne sont pas superposables ; pour $v = 1\,000$, la juxtaposition est presque parfaite ; les deux sels ayant

(¹) PAUL PASCAL, *Diamagnétisme et constitution chimique*. Doin. Paris, 1925.

donné tous deux par hydrolyse, le sulfate roséocobaltique. Le maximum d'absorption du dérivé persulfatopentammine (dans la région $0,54 \mu$) était plus faible que celui du composé sulfatopentammine jusqu'à la dilution $v = 1000$. C'est l'inverse qui a lieu pour les faibles concentrations.

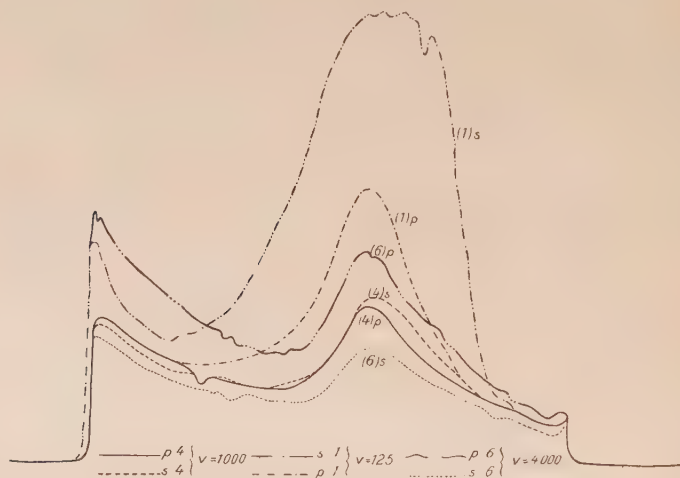


Fig. 2.

Appendice. — Nous avons espéré pouvoir faire le dosage électrochimétrique du sulfate de persulfatopentammine à l'aide d'une liqueur connue de baryte. Les résultats concordent entre eux mais s'interprètent difficilement.

L'abscisse du point B (fig. 3) correspond exactement à la précipitation de la moitié de l'acide sulfurique ou, si l'on veut, à la totalité de l'acide persulfurique.

En C on remarque un léger fléchissement et l'abscisse de ce point est les $3/2$ de celle de B. Au delà de D, on devait trouver un point anguleux indiquant le terme de la précipitation du soufre, mais à partir de C, l'hydroxyde de cobalt précipite souillé de sulfate de baryum.

La courbe ci-dessous est relative au dosage de 0,0525 g. de substance dans 5 cm³ d'eau à l'aide d'une liqueur titrée renfermant 8,15 g. de baryte par litre (titre établi par gravimétrie et par conductibilité).

On peut faire l'hypothèse que, suivant la branche AB, le complexe subit une modification profonde donnant naissance au sulfate de cobalti-hydroxopentammine :

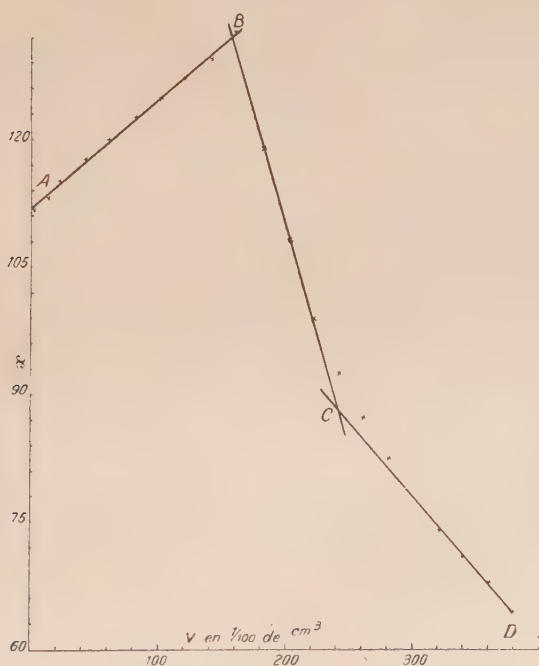


Fig. 3.

mais on ne comprend pas bien pourquoi l'acide persulfurique précipiterait avant l'acide sulfurique.

L'allure de cette courbe s'interprète tout aussi difficilement avec la formule proposée par Klement.

15° *Sels de dithionatopentammine* X[CoS²O⁶(NH³)⁵].

Il a été fait allusion à l'existence du dithionate de cette série, lors de l'identification du chlorate de chloratopentammine. La série des dithionatopentamines est entièrement nouvelle et se prépare comme suit :

La liqueur d'hydroxyde d'aquopentammine est traitée par 75 cm³ d'acide chlorique à 15° B^é en opérant à l'air libre. Au bout d'une demi-heure, on ajoute 18 g. de dithionate de sodium pulvérisé, filtre et abandonne le liquide pendant 48 heures. Nous avons vérifié au préalable que l'acide chlorique ne réagit pas sur les dithionates.

Par addition de 100 cm³ d'alcool à 95°, on obtient un précipité de couleur rouge-saumon constitué par de courtes aiguilles qui sont lavées au bout de 12 heures avec l'alcool et l'éther. Rendement : 5,2 g.

L'acide chlorique ajouté simplement à l'air libre détermine la formation de chlorate d'aquopentammine. Il y a excès d'acide et comme celui-ci est très fort, il a une grande tendance à orienter l'acide dithionique, plus faible que lui, vers l'intérieur du complexe ; de sorte qu'en solution, se trouvent, le chlorate de sodium, le chlorate et le dithionate de dithionatopentammine. Les deux premiers étant beaucoup plus solubles que le dernier, la quantité d'alcool ajouté précipite seulement le dithionate de dithionatopentammine S²O⁶[Co(NH³)⁵S²O⁶]². 2H²O.

Rappelons que cette expérience nous a permis de faire une bonne distinction entre les chlorates d'aquo et de chloratopentamines.

Remarquons que la formule ci-dessus peut aussi s'écrire :



il faut donc démontrer que le corps obtenu n'est pas du type roséocobaltique.

Le soufre a été dosé sous forme de sulfate de baryum après oxydation par l'acide nitrique, en présence de chlorure de baryum, à une température voisine de l'ébullition maintenue pendant une heure.

	Trouvé	Calculé pour $S^2O_6[CoS^2O_6(NH^3)_5]_2 \cdot 2H^2O$
Co	14,8	14,6
S.	23,8	23,8
NH^3	20,99	21,1
H^2O		4,4

Les mesures de conductibilité effectuées à 25° ont fourni le tableau suivant :

ν	32	64	128	256	512	1024	2048
μ	219	257	284	322	381	446	528

qui s'accorde avec l'existence de trois ions et par suite avec celle de l'ion « dithionatopentammine monovalent », aux fortes concentrations. A partir de $\nu = 512$, les nombres trouvés laissent soupçonner l'existence de cinq ions et indiquent vraisemblablement la présence de dithionate roséocobaltique formé pendant la mesure, à la faveur d'une lente hydrolyse.

Ce dernier sel n'était pas connu auparavant; son existence sera prouvée un peu plus loin.

La solution aqueuse de dithionate de dithionatopentammine récemment préparée est susceptible de fournir les réactions suivantes :

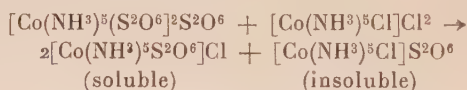
Le bichromate de potassium ajouté en volume égal à celui de la liqueur donne au bout d'une demi-heure un précipité cristallin brun rougeâtre; l'oxalate de potassium ne produit rien immédiatement, mais un corps insoluble de teinte saumon apparaît après 15 minutes; le ferrocyanure conduit à un dépôt immédiat rose-mauve; le ferricyanure ne produit aucune réaction apparente, mais, au bout d'un jour, quelques cristaux se déposent au fond du tube. Le cobaltinitrite donne un précipité jaune immédiat, enfin, le pyrophosphate de

sodium fournit d'abord un louche disparaissant par addition de réactif. Au bout de 12 heures des cristaux sont formés ; la solution fraîche ne renferme donc pas d'ions roséocobaltiques.

L'iodure de potassium, le sulfocyanure d'ammonium, l'acide tartrique, le sulfate et le nitrate de potassium ne produisent aucune précipitation, même en présence d'alcool.

Enfin, le chlorure de chloropentammine donne un dépôt rouge, cristallin, caractéristique, tandis que le chlorure de la série reste en solution. C'est le meilleur moyen de préparer ce dernier si l'on ne veut pas le voir souillé par du soufre difficilement éliminable. Nous avons donc produit, dans cette dernière réaction, deux *métamères d'ionisation*, au sens que leur attribue Werner.

L'équation de réaction qui leur donne naissance s'écrit :



et fut vérifiée quantitativement. La liqueur filtrée, abandonnée à l'air libre donne l'isomère soluble pour lequel l'analyse a fourni les chiffres suivants, après avoir fait subir une recristallisation dans l'eau.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Cl}[\text{CoS}^2\text{O}_6\{\text{NH}_3\}^5].3\text{H}_2\text{O}$
Co	14,6	14,9
S ² O ⁶	41,1	40,6
Cl	9 9	9,03

Dithionate d'aquopentammine. — Ce sel se forme par double décomposition entre le dithionate de sodium, et le chlorure de cobalti-aquopentammine.

3 g. de ce dernier, récemment préparés, sont dissous dans 100 cm³ d'eau et mélangés, à 18°, avec une solution de 2,7 g. de dithionate de sodium, en solution dans 50 cm³ d'eau. Il ne se forme pas de précipité. Par addition progressive de

50 cm³ d'alcool à 95°, puis de 100 cm³ d'alcool absolu, il se dépose par agitation un corps insoluble, volumineux, rouge orangé qu'on lave avec l'alcool et l'éther. Les eaux-mères, abandonnées pendant quelques jours donnent encore de gros cristaux roses, d'aspect rhomboédrique.

Le sel obtenu, très soluble dans l'eau a, comme nous l'avons fait remarquer, la même composition centésimale que le dithionate de dithionatopentammine.

Co o/o : 14,1

NH³ o/o : 20,97

de plus, il accuse la même valeur de conductibilité :

ν	32	64	128	256	512	1024	2048
μ	218	243	273	317	376	445	530

Ces nombres permettent de conclure que les ions d'aquo-pentammine ne sont pas seuls dans la liqueur. Il est peu probable qu'il s'y trouve des ions dithionatopentammine puisqu'elle ne présente pas les réactifs analytiques signalés au paragraphe précédent. Il faut sans doute admettre qu'il s'est formé, comme dans les cas analogues, des ions « hydroxopentammine » qui sont en équilibre avec les ions « roséocobaltiques ». Cependant le sel solide ne peut s'identifier avec le dithionate d'hydroxopentammine, précipité carmin, à peine soluble dans l'eau avec une teinte violette, répondant à la formule :



et préparé jadis par Jørgensen (1).

En résumé, nous avons préparé les dithionates de cobalti-dithionato et de cobalti-aquo-pentammines. De plus, le dithionate de sodium peut être recommandé pour distinguer les sels purpuréo des sels roséocobaltiques.

(1) JØRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.*, 25, 418, 1882.

16° *Sels de sulfocyanopentammine* $X^2[CoSCN(NH^3)^5]$.

Le sulfate de cette série a été découvert par Werner ⁽¹⁾ et lui a servi de point de départ pour l'obtention des autres sels. Il peut se préparer aisément par addition de 12 g. de sulfocyanure d'ammonium à la solution d'hydroxyde obtenue à partir de l'hydrate de plomb. La liqueur devient orangée ; on la traite par 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° B^é étendu de deux fois son volume d'eau, puis chauffe à 60° pendant une demi-heure. Enfin, le liquide résultant devenu plus foncé est traité par quelques gouttes d'acide acétique et chauffé pendant une dizaine de minutes avant de l'abandonner à la cristallisation. Le sulfate cherché $SO_4[Co(SCN)(NH^3)^5]$ est orangé ; une nouvelle cristallisation dans l'eau permet de l'obtenir tout à fait pur.

17° *Sels de nitrato-pentammine* $X^2[CoNO^3(NH^3)^5]$.

Les sels de cette série sont bien connus et peuvent s'obtenir par des procédés divers. En particulier, le nitraté se prépare en oxydant par l'iode, une solution de nitrate de cobalt dans l'ammoniaque (Frémy) ⁽²⁾. En traitant l'hydroxyde d'aquopentammine, préparé, soit à l'aide d'acétate de plomb, soit avec l'azotate d'argent, par une petite quantité d'acide azotique, le nitrate d'aquopentammine, rose, se dépose, puis disparaît. Une nouvelle addition d'acide concentré donne un précipité persistant de nitrate de nitratopentammine :



Il faut utiliser en tout 120 cm³ d'acide à 36° B^é. On peut chauffer pendant deux heures à 50° pour faciliter la formation du sel nitrato et améliorer son rendement, ce qui donne

⁽¹⁾ WERNER, *Z. anorg. Chem.*, 22, 101, 1900.

⁽²⁾ FRÉMY, *Ann. Ch. Phys.*, 34, 90, 1852.

finalement 9,6 g. de produit rouge vif qu'il suffit de laver avec un peu d'alcool.

18° *Sels de nitro-pentammine* $X^2[CoNO^2(NH^3)^5]$.

Le chlorure de cette série s'obtient avec un rendement de 90 o/o par notre méthode qui ne présente pas, cependant, d'avantage sur celle de Jørgensen consistant à traiter directement le chlorure purpuréocobaltique par un nitrite alcalin.

La liqueur basique préparée à l'aide d'hydroxyde d'argent est additionnée de 25 g. d'azotite de sodium et portée au bain-marie tout en lui ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré. On chauffe jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune, ce qui a lieu au bout de quelque temps. On ajoute encore de l'acide concentré et abandonne à la cristallisation pendant 24 heures.

Dosage du chlorure de cobalti-hexammine en présence de chlorure de nitro-pentammine. — On sait ⁽¹⁾ que les sels d'hexammine se dosent avec précision par électrotitrimétrie, à l'aide d'une solution de pyrophosphate de sodium. Ce réactif ne précipite pas les ions de nitropentammine. Voulant déterminer l'ordre de la réaction de transformation de ceux-ci en ions d'hexammine, il était nécessaire de savoir au préalable si les sels de nitropentammine gênaient le dosage. Dans ce but, 10 tubes renfermant des quantités variables des chlorures de ces deux séries furent préparés et analysés. Il faut compter sur la précision habituelle de 1/20^e quand les deux complexes se trouvent à peu près dans les mêmes rapports pondéraux, mais les résultats manquent de précision quand le sel de nitropentammine prédomine. Voici quelques exemples de mesures faites avec des solutions fraîchement préparées. Les expériences de la deuxième et de la troisième lignes ont été effectuées avec un réactif deux fois

(1) DUVAL, *Thèse*, Paris, 1927.

moins concentré que pour les autres, soit 4,3135 g. de pyrophosphate de sodium par litre.

Poids de sel de nitropentammine	Poids de sel d'hexammine ajouté	Poids de sel d'hexammine retrouvé
0 g., 0022302	0 g. 0003864	(pas de précision)
0 g. 0019824	0 g. 0007738	0 g. 00810
0 g. 0017347	0 g. 001159	0 g. 00115
0 g. 0014868	0 g. 001540	0 g. 001578
0 g. 0012390	0 g. 00193	0 g. 00199
0 g. 0009912	0 g. 002318	0 g. 00235
0 g. 0007434	0 g. 00270	0 g. 00268
0 g. 0004956	0 g. 00309	0 g. 00306
0 g. 0002478	0 g. 00347	0 g. 00345
0 g. 0000000	0 g. 003864	0 g. 00382

19° *Sels de nitrosopentammine* $X^2[CoNO(NH^3)^5]$.

Ces sels très curieux qui existent sous deux formes polymères ont été découverts par Sand et Gemmsler (1), Sand et Beckmann (2). Les essais faits en vue de les reproduire par la méthode générale ont été sans succès. Il faudrait peut-être employer l'acide hypoazoteux à la place du bioxyde d'azote.

Un flacon à trois tubulures renferme 300 cm³ de la solution d'hydroxyde. On purge l'atmosphère à l'aide d'un courant d'azote. L'une des tubulures sert à l'arrivée, la deuxième au départ du gaz et la troisième laisse passer un agitateur à soupape de mercure. On envoie un courant de bioxyde d'azote pur; l'absorption est très rapide pendant les 5 premières minutes et cesse complètement au bout d'une demi-heure. Cinq litres de gaz (15°, 760 mm.) sont alors fixés par la liqueur rose qui devient progressivement noirâtre.

Le bioxyde d'azote n'a pu être caractérisé dans les divers précipités obtenus à partir de cette liqueur.

(1) SAND et GEMMSLER, *Ber.*, 36, 2083, 1903.

(2) SAND et BECKMANN, *Ber.*, 40, 4497, 1907.

Note. — Nous avons eu besoin de préparer 500 litres de bioxyde d'azote pur en vue de recherches différentes de celles-ci. La nécessité d'employer une méthode peu coûteuse et à grand rendement nous a conduits à une revue du sujet. Nous avons arrêté notre choix sur une réaction découverte par Thiele ⁽¹⁾ et mentionnée sans aucun détail. Elle est basée sur le pouvoir réducteur bien connu du sulfate ferreux sur les nitrites :



Voici la méthode adoptée et tout à fait recommandable :

On dissout 138 g. de nitrite de sodium dans 500 cm³ d'eau placés dans un ballon de 2 litres. On verse dans celui-ci à l'aide d'une ampoule à robinet, une solution concentrée renfermant 300 g. de sulfate ferreux et 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le ballon est maintenu à 45° pendant toute l'opération et le gaz dégagé passe successivement dans un laveur à eau, à acide sulfurique et à potasse. On consent à perdre 5 litres de gaz au début, afin de purger l'appareil en azote et oxygène. Cette opération doit se faire le plus rapidement possible, grâce à une grande dépression dans le gazomètre, sinon l'atmosphère des laveurs reste longtemps colorée en rouge. Le gaz est recueilli sur l'eau salée avec un débit de 19 litres à l'heure. Sa richesse est 99,6 o/o. La réaction est très régulière et n'exige pas de surveillance continue. On l'arrête quand il s'est dégagé 38 litres de gaz pur.

La pureté du bioxyde d'azote obtenu fut comparée à celle du gaz préparé par d'autres méthodes. La réduction du nitrite par le système : iodure de potassium-acide sulfurique donne un gaz à 100 o/o, mais la réaction s'emballe ; l'iode libéré est volumineux et forme une sorte de gâteau recouvrant le nitrite non attaqué. La réaction est coûteuse ou est compliquée par la récupération de l'iode.

(¹) THIELE, *Liebig. Ann.*, 253, 246, 1889.

Le procédé utilisant le ferrocyanure ne donne pas une pureté supérieure à 96 o/o ; de plus, la matière première a un poids moléculaire trop élevé.

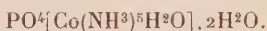
La méthode bien connue de la gravure sur cuivre ne donne pas une pureté supérieure à 92 o/o. On peut améliorer le rendement en absorbant le gaz dégagé dans une solution de sulfate ferreux et chauffer ultérieurement le précipité brun obtenu. La pureté peut s'élever de ce fait à 97 o/o.

20° *Cobalti-phosphato-pentammine* $[\text{CoPO}^4(\text{NH}^3)^5]$.

Duff ⁽¹⁾ a signalé un composé qu'il considère comme le non-électrolyte :



Mais, Klement ⁽²⁾ conteste le résultat attendu que les chiffres donnés pour la conductibilité s'accordent plutôt avec l'existence, en solution et au moment de la mesure, avec ceux que donnerait le phosphate d'aquopentammine :



Nous sommes d'accord avec Klement en ce qui concerne la formule de ce dernier sel qui perd deux molécules d'eau à 100° comme l'avait déjà montré Jörgensen ⁽³⁾.

L'emploi de notre méthode générale nous a conduit à un corps ayant la même formule que celui de Duff, mais qui en diffère par quelques propriétés. Nous avons préparé aussi le non-électrolyte anhydre $[\text{CoPO}^4(\text{NH}^3)^5]$, ce qui exclut toute similitude de formule avec le composé roséocobaltique. Cependant les critiques de Klement en ce qui concerne la conductibilité des non-électrolytes n'ont peut-être pas beaucoup de valeur ; en effet, pour pouvoir effectuer la mesure,

⁽¹⁾ DUFF, *J. Chem. Soc.*, 123, 568, 1923.

⁽²⁾ KLÉMENT, *Z. anorg. Chem.*, 156, 237, 1926.

⁽³⁾ JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.*, 31. 83, 1885.

il faut chauffer ces composés pendant très longtemps au sein de l'eau afin de les dissoudre ; mais ils se dissolvent probablement à la faveur d'une hydrolyse plus ou moins profonde, de sorte que les mesures de conductibilité ne s'accordent pas avec la formule envisagée, formule qui d'après les idées mêmes de Werner, ne doit s'appliquer en toute rigueur qu'au non-électrolyte pris à l'état solide.

Remarquons que dans son mémoire, Klement indique la préparation du dérivé non ionisé de formule $[\text{CoPO}^4(\text{NH}^3)^4]$, dont l'existence ainsi que nous l'avons montré au chapitre premier est une preuve de plus à l'appui de la convention que nous avons proposée.

Emploi du phosphate trisodique. — On prépare au moment de l'emploi du phosphate trisodique en neutralisant, à froid 24 g. de phosphate monoacide $\text{PO}^4\text{HNa}^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ par la quantité calculée de soude normale et verse peu à peu le sel produit dans la liqueur d'hydroxyde d'aquopentammine. Après 5 minutes de repos, on ajoute goutte à goutte, tout en agitant, 6 cm^3 d'acide chlorhydrique de densité 1,19 dissous dans 6 cm^3 d'eau, chauffe pendant 30 minutes à 35°, filtre au besoin pour éliminer une trace d'oxyde de cobalt et abandonne pendant 24 heures. Au bout de ce temps, il suffit d'ajouter très lentement et en remuant énergiquement avec une spatule, 50 cm^3 d'alcool à 95°.

Il se dépose un composé cristallin constitué par de fines aiguilles rouge brique qui ne sont pas tout à fait pures. On les fait recristalliser dans le moins d'eau possible à 30°.

Leur solution aqueuse est basique au tournesol ; sous l'action de la potasse, elle devient plus rouge, puis l'oxyde de cobalt précipite tandis que l'ammoniaque se dégage. Elle ne donne ni louche ni précipité avec le pyrophosphate de sodium ce qui prouve que l'ion roséocobaltique n'existe pas dans la liqueur. Les chlorures ferrique et de baryum ne donnent pas de précipité à froid ; mais ce dernier sel fournit un dépôt de phosphate à l'ébullition. Le nitrate d'argent qui

a une action hydrolysante plus grande que les autres réactifs, donne immédiatement, à froid, le précipité de phosphate d'argent.

	Trouvé	Calculé pour [CoPO ⁴ (NH ³) ⁵].2H ² O.
Co	20,66 21,1	21,4
NH ³	30,23 31,6	30,9
H ² O	12,1	13,0
PO ⁴	33,8	34,5

Le sel formé se déshydrate à froid, sous la cloche à vide. Ses propriétés chimiques restent les mêmes.

Calculé pour [CoPO⁴(NH³)⁵] : 24,62 ; trouvé : 24,6g.

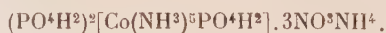
Les mesures de conductibilité effectuées à partir *du sel anhydre* ont fourni

$$\mu = 136 \text{ pour } v = 500$$

(la dissolution, qui est sans doute une hydrolyse, demande au moins une heure et demie ; nous n'accordons, par suite aucune valeur aux résultats trouvés) Duff avait donné pour son sel (qui ne perd pas d'eau à 100°) $\mu = 143,9$ pour $v = 512$.

Emploi de l'acide phosphorique. — Cet acide utilisé à la place de son sel de sodium ne nous a donné, avec l'hydroxyde d'aquopentammine, qu'un liquide huileux rouge foncé, difficilement cristallisable.

Emploi de l'acide phosphorique et du nitrate d'ammonium. — On n'observe plus dans ce cas, la production d'un non-électrolyte mais celle d'un sel double :



La solution d'hydroxyde d'aquopentammine, traitée par 50 cm³ d'acide phosphorique de densité 1,710 (60° Bé) devient rouge saumon ; elle est filtrée au bout de 36 heures ; pour isoler son constituant, nous avons dû essayer une foule

de réactifs, seul, le nitrate d'ammonium employé sous forme solide donne une poudre microcristalline de teinte saumon, soluble dans l'eau et pesant 9,5 g.

La solution aqueuse est neutre au tournesol, acide à la phthaléine et alcaline vis-à-vis du méthylorange. On peut donc conclure à la présence de l'ion $[\text{PO}^4\text{H}^2]$ libre. Sous l'action du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique concentré, des vapeurs rutilantes se dégagent. La mixture magnésienne, le cobaltinitrite de sodium, le nitrate d'argent donnent respectivement des dépôts blanc, jaune d'or et jaune pâle. Le réactif molybdique donne simultanément des précipités rouge et jaune; le chlorure de baryum ne donne rien, mais un corps insoluble blanc apparaît en présence d'ammoniaque.

Le phosphore a été dosé sous forme de pyrophosphate de magnésium, après avoir enlevé le cobalt par électrolyse. L'azote total a été obtenu sous forme d'ammoniac, après avoir effectué la réduction de l'ion NO^3 par l'alliage de Dewarda.

Placé dans le dessiccateur, le sel formé n'a subi aucune perte de poids. Les résultats de l'analyse s'accordent bien avec la formule énoncée. La formule

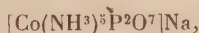


ne nous semble pas admissible attendu que le corps préparé ne donne pas immédiatement naissance au pyrophosphate roséocobaltique.

	Calculé	Trouvé		
Co.	8,7	7,6	7,36	7,48
P	13,7	13,64	13,02	
N o/o (total).	22,8	22,90	22,4	
NO^3	27,5		26,1	

21° Cobalti-ammoniopyrophosphates $[\text{Co}(\text{NH}_3)^5\text{P}^2\text{O}^7]\text{M}$.

Nous avons pu préparer dans cette série le sel anhydre de sodium :



les sels d'argent et de baryum.

L'hydroxyde d'aquopentammine est traité à 40°-50° par 200 cm³ d'une solution saturée de pyrophosphate de sodium; on lui ajoute encore 40 g. de sel solide pulvérisé, au bout de quelques minutes. Il faut éviter une plus grande élévation de température qui provoquerait la décomposition de la solution; quand la teinte est devenue très foncée, on cesse de chauffer et laisse refroidir lentement. Il se sépare alors quelques cristaux de couleur chamois non examinés; on filtre au bout de 24 heures et porte encore la liqueur pendant 3 heures au bain-marie. Au bout de trois jours, il s'est formé au fond du vase des cristaux hexagonaux, de couleur rouge vif et peu solubles dans l'eau. Nous leur attribuons la formule d'un pyrophosphate double de sodium et de cobalti-aquopentammine.



	Trouvé		Calculé
Co	11,1	11,5	11,32
NH ³	16,1		16,3
P ² O ⁷	32,4	33,9	33,3
10 H ² O.	32,7	32,9	34,3

Ce sel perd rapidement 9 molécules d'eau, à froid, sur l'anhydride phosphorique; chauffé ensuite à l'étuve à 96°-98° jusqu'à poids constant, il abandonne encore une molécule d'eau et devient rouge-violet.

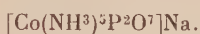
Un chauffage de deux heures, à 82° suffit, comme nous l'avons reconnu dans la suite pour éliminer la totalité de l'eau de cristallisation et de constitution.

Le sel obtenu par déshydratation est alors devenu très soluble dans l'eau. Les mesures de conductibilité ont fourni les nombres.

ν	50	100	200
μ	66	72	78

qui s'accordent bien avec l'existence d'un électrolyte binaire.

L'électrolyse du sel anhydre a donné Co o/o 17,2; calculé : 17,35, pour la formule :



Les sels d'argent et de baryum qui s'obtiennent par double décomposition sont roses et insolubles.

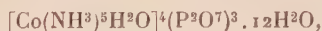
Le sel de formule (1) aurait pu s'écrire aussi :



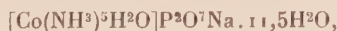
mais cette formule n'explique pas pourquoi 9 molécules d'eau seulement se dégagent à froid. Il est aussi très rare de rencontrer un sel décahydraté complètement insoluble donner un produit anhydre très soluble. Le sel de formule (1) agité pendant 12 heures avec une solution de nitrate d'argent fournit un précipité blanc de pyrophosphate et non un dépôt rose de cobalti-ammoniopyrophosphate d'argent. Ce dernier argument n'a peut-être pas une très grande valeur en raison des phénomènes d'hydrolyse toujours possibles.

La déshydratation étudiée plus haut conduit donc, en réalité, à un changement de série.

Jørgensen a préparé jadis le pyrophosphate roséocobaltique :



et un sel analogue au composé (1) :



que nous avons reproduit, mais qui possède quelques réac-

tions différentes. On connaît l'acide de ce sel de sodium ⁽¹⁾.

Enfin, Rosenheim et Triantaphyllidès ⁽²⁾ en ont préparé les dérivés argentique et barytique.

22° *Sels de métaboratopentammine* $X^2[CoBO^2(NH^3)^5]$.

Cette famille de corps est entièrement nouvelle et peut se préparer à partir de son chlorure qui s'obtient lui-même de la façon suivante. La liqueur oxydante d'hydroxyde d'aquo-pentammine est traitée pendant un quart d'heure, à 40°, par 15 g. de métaborate de sodium, puis par 6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On laisse reposer pendant 24 heures et recueille alors les magnifiques cristaux violet-rouge, qui se sont déposés.

	Trouvé	Calculé pour : $Cl^2[CoBO^2(NH^3)^5]$
Co.	23,1	22,86
NH ³ :	33,6	32,94
Cl	27,8	27,52
B	»	4,2

Le bore a été mis en évidence grâce à la formation, sous l'action de la chaleur de borate de baryum et par la production de borate de méthyle. Son dosage, malgré de nombreux essais, n'a pu être effectué avec une précision suffisante (Trouvé : 3,2).

Une mesure de conductibilité, à 25° en solution aqueuse, a donné $\mu = 299$ pour $\nu = 1000$, ce qui est en accord avec l'existence de 3 ions.

La solution aqueuse, rose, à 5 o/o, du chlorure de métaboratopentammine présente les réactions suivantes : le

⁽¹⁾ JÖRGENSEN, *J. prakt. Chem.*, 23, 254, 1880 et 31, 88, 1885. Voir aussi : PORUMBARU, *G. R.*, 91, 934, 1880 et 93, 342, 1881.

⁽²⁾ ROSENHEIM et TRIANTAPHYLLIDÈS, *Ber.* 48, 591, 1915.

bichromate de potassium donne rapidement de petits cristaux aciculaires rouge-orangé, du bichromate de la série; le nitrate de potassium, en solution saturée ne donne aucun précipité, même au bout de plusieurs jours; toutefois, par addition simultanée d'un peu d'alcool à 95°, le nitrate violacé du groupe se produit; l'iodure de potassium forme l'iodure identique et dans les mêmes conditions; une solution concentrée d'oxalate de potassium et quelques gouttes d'alcool donnent immédiatement un dépôt rouge-violet; avec le ferrocyanure de potassium, la solution devient jaune, puis il apparaît un précipité jaunâtre devenant rapidement de couleur chocolat; le ferricyanure ne donne rien, même en présence d'alcool; il en est de même avec les pyrophosphates, les sulfocyanures et les chlorates; enfin, un précipité jaune, soyeux apparaît immédiatement sous l'action du cobaltinitrite de sodium.

23° *Sels de bichromato-pentammine* $X[CoCr^2O^7(NH^3)^5]$.

Ray et Sarkar (1) ont préparé pour la première fois, le chromate rouge-brun de cette série $CrO^4[Co(NH^3)^5Cr^2O^7]^2 \cdot 3/2H^2O$, en traitant un sel de carbonatopentammine par l'anhydride chromique. Nous avons obtenu et étudié le bichromate qui se formule $Cr^2O^7[CoCr^2O^7(NH^3)^5]^2$.

La solution d'hydroxyde d'aquopentammine est additionnée de 100 g. d'une solution d'acide chlorique à 15° Bé. A cette liqueur acide, on ajoute une solution saturée de bichromate de potassium, tout en agitant, jusqu'à ce que le précipité commence à se former; on sait que l'acide chlorique ne réagit pas sur les bichromates. Le dépôt volumineux cristallin est lavé avec un peu d'eau, puis avec l'alcool et l'éther; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et pèse 11,2 g.

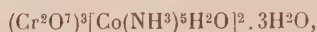
(1) RAY et SARKAR, *Quart. Journ. Ind. Ch. Soc.*, 1289, 1925.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Cr}^2\text{O}^7[\text{Co}(\text{NH}^3)^5\text{Cr}^2\text{O}^7]^2$
Co.	12,6	12,6
NH ³	17,4	18,1
Cr.	31,75	33,3

Le chrome fut dosé sous forme de chromate de baryum.

Le sel formé ne se prête pas aux mesures de conductibilité; il ne perd pas d'eau quand on le place dans un dessiccateur, sur l'anhydride phosphorique, pendant trois mois.

Ce fait le distingue du bichromate roséocobaltique :



qui perd 5 molécules d'eau, exactement, dans les mêmes conditions (Voir plus loin).

Le bichromate de bichromatopentammine, en dépit de sa méthode de préparation ne renferme pas de chlore; en effet, traité par le zinc et l'acide nitrique, il donne après neutralisation, un précipité rouge avec le nitrate d'argent, entièrement soluble dans ce dernier acide.

Le bichromate étudié, mis en suspension dans l'eau donne par agitation avec un sel d'argent, un dépôt rouge de chromate d'argent; le chlorure de baryum ne donne rien immédiatement, mais par addition d'acétate d'alcalin, le chromate de baryum jaune clair précipite, ce qui décele la présence d'ions Cr^2O^7 .

Bichromate d'aquopentammine. — Il fut préparé par Jørgensen ⁽¹⁾ et par Gibbs ⁽²⁾ en traitant une solution de nitrate roséocobaltique par un bichromate alcalin. Il cristallise en solution acétique, sous forme de croûtes orangé. Nous l'avons incidemment retrouvé de la façon suivante : 1,1583 g. de chlorate de cobalti-chloratopentammine sont dissous dans le moins d'eau possible et traités par la quantité

⁽¹⁾ JØRGENSEN, *J. prakt. Chem.*, 23, 248, 1881.

⁽²⁾ GIBBS, *Proc. Amer. Acad.*, 10, 37, 1875.

calculée, soit 0,7400 g. de bichromate de potassium, en solution très concentrée. Par agitation, il se développe, après quelques instants, un précipité rouge ponceau qui est soumis à l'analyse. Au lieu d'obtenir le bichromate de chloratopentammine, auquel on était en droit de s'attendre, il s'est formé le bichromate roséocoballique, quantitativement.

	Trouvé	Calculé pour (Cr ² O ⁷) ³ [Co(NH ³) ⁵ H ² O] ² .3H ² O
Co	12,2	11,48
Cr ² O ⁷ . . .	62,3	63,1
NH ³	16,5	16,5
H ² O	8,7	8,76

Sa comparaison avec le bichromate de bichromatopentammine ne laisse plus de doute sur l'individualité de ce dernier.

24⁰ Sels de chromatopentammine X[CoCrO⁴(NH³)⁵].

Le chlorure de cobalti-chromatopentammine anhydre Cl[CoCrO⁴(NH³)⁵] a été préparé par Briggs (1) en traitant le chlorure de cobalti-aquopentammine par le chromate de potassium. En faisant usage de notre méthode générale, nous avons fait le monohydrate de ce chlorure, ainsi que le chromate impur et le nitrate de la série.

On ajoute à 300 cm³ de la solution d'hydroxyde, 6 g. de chromate de potassium finement pulvérisé et 6 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19 en solution dans 44 cm³ d'eau. Il faut chauffer pendant 10 minutes à 60° tout en agitant, filtrer un peu d'oxyde de cobalt, éventuellement formé et ajouter, jusqu'à neutralisation au tournesol, environ 6 cm³ d'acide chlorhydrique au même titre que précédemment. Un précipité rouge-brun mât, se forme aussitôt. On le filtre au bout de 20 minutes ; il pèse 8 g. Il renferme une molécule

(1) BRIGGS, *Journ. Chem. Soc.*, 115, 67, 1919.

d'eau de cristallisation ne partant qu'à 96°, ce qui pourrait faire croire que le sel obtenu est le chlorochromate roséocobaltique.

	Trouvé	Calculé pour $\text{Cl}[\text{CoCrO}^4(\text{NH}_3)^3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Co	18,2	18,81
NH ³	26,4	27,1
Cl.	10,93	11,3
CrO ⁴	35,9	37,0
H ² O	5,78 5,88	5,74

La précipitation du sel ci-dessus par le nitrate d'argent donne à froid, du chlorure d'argent légèrement souillé de chromate. On filtre aussitôt et la solution filtrée donne rapidement, à chaud, ce dernier sel rouge-brun, ce qui montre que l'acide chromique est dissimulé. Les mesures de conductibilité effectuées à 25° s'accordent avec l'existence de 2 ions en solution aqueuse :

ν	125	250	500	1 000
μ	88	93	100	106

De très légères variations dans le mode d'obtention du chlorure, en particulier, dans la quantité d'acide chlorhydrique utilisé, donnent des corps variés, se présentant en paillettes brillantes dichroïques ; une analyse qualitative rapide a montré qu'ils étaient constitués par des chlorochromates ou même des chromates roséocobaltiques.

Le nitrate de la série a été préparé par double décomposition à l'aide du chromate de la série et d'azotate d'argent en quantité calculée ; il est rouge-brun et remarquablement stable ; sa solution aqueuse ne donne les réactions des chromates que par un chauffage prolongé à l'ébullition.

Remarque. — Au cours de l'analyse détaillée ci-dessus, après séparation du radical CrO^4 sous forme de chromate de baryum, puis élimination du baryum en excès, il a été impossible de faire l'électrolyse, en vue d'obtenir le cobalt.

Dans ces conditions, même après avoir chassé les sels ammoniacaux, la soude ne donne aucun précipité dans la liqueur rose qui doit alors renfermer un complexe extraordinairement robuste ; nous n'avons pu l'isoler.

25° Action du chromioxalate de potassium sur l'hydroxyde de cobalti-aquopentammine.

Cette étude a été entreprise en vue de préparer les deux isomères :



et de comparer leurs magnétismes et d'autres propriétés, mais l'expérience n'a pas conduit aux corps attendus.

300 cm³ de la solution d'hydroxyde d'aquopentammine sont chauffés à 50° pendant une heure et demie, avec 30 g. de chromioxalate de potassium ⁽¹⁾ et 20 cm³ d'acide chlorhydrique deux fois normal. La solution passe du violet au rouge et laisse déposer un précipité mauve pesant 18 g., insoluble dans l'eau et rapidement hydrolysé.

L'analyse conduit à l'une ou l'autre des deux formules :



ou :



de poids moléculaires respectifs 1019 et 1001, entre lesquels il est bien difficile de choisir.

Sørensen ⁽²⁾ a préparé un corps analogue à celui de la première formule mais en faisant usage du cobaltioxalate de potassium.

Les corps (1) ou (2) perdent 3 molécules d'eau, à froid, dans le vide et 3 autres à 96°-100°.

⁽¹⁾ WEINMANN, *Thèse*. Zurich, 1919.

⁽²⁾ SØRENSEN, *Thèse*. Copenhague, 1899.

Les chiffres d'analyse conduisent bien aux rapports :



mais ils s'écartent légèrement des nombres calculés :

	Trouvé	Calculé pour (1)	Calculé pour (2)
Co . . .	6,48	5,78	5,89
Cr . . .	10,08	10,20	10,38
C ² O ⁴ . .	48,2 47,1 47,8	51,8	52,7
NH ³ . . .	9,49 9,62	8,34	8,49
H ² O . . .	10,42	11,3	10,78

L'insolubilité du sel obtenu entrave son étude.

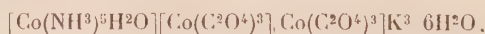
26° *Action du cobalti-oxalate de potassium sur l'hydroxyde de cobalti-aquopentammine.*

En opérant exactement dans les mêmes conditions que ci-dessus nous avons obtenu un corps vert impur que l'eau a permis de séparer en trois fractions. Les corps obtenus avaient déjà été étudiés par Sørensen (*loc. cit.*), savoir :

1° Un précipité vert-noir, dichroïque, très peu soluble, de formule :



2° Un précipité vert herbe, paraissant dichroïque, avec teinte jaune :



3° Un dépôt vert formé de feuilles brillantes à éclat métallique :



CHAPITRE IV

ÉTUDE DE QUELQUES CORPS COMPLEXES ISOLÉS AU COURS DES OPÉRATIONS PRÉCÉDENTES

1° *Cobalti-nitrite de cobalti-aquopentammine.*

Ce sel nouveau, qui peut servir de réactif pour les sels roséocobaltiques, se prépare en traitant, à 18°, une solution de 3 g. de cobalti-nitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau par une solution renfermant dans 100 cm³ du même liquide, 2 g. de chlorure de cobalti-aquopentammine fraîchement préparé. Il se sépare immédiatement un précipité jaune qui pèse 2,750 g. après filtration, lavage et séchage. Il répond à la formule $[\text{Co}(\text{NO}^2)^6][\text{Co}(\text{NH}^3)^5\text{H}^2\text{O}]$.

	Trouvé	Calculé
Co.	23,71	23,74
NH ³	16,92	17,1

Le corps formé ci-dessus avec deux complexes hexacoordonnés possède la couleur jaune de son anion, conformément à la remarque énoncée plus haut.

2° *Formiate de cobalti-hexammine.*

Ce sel nouveau se prépare aisément suivant la méthode de Klobb ⁽¹⁾ utilisée par Duval ⁽²⁾ pour faire l'iodure de la série. On envoie un courant d'air pendant 2 heures dans un

⁽¹⁾ KLOBB, *Bull. Soc. Chimique* (3), 25, 1030, 1901.

⁽²⁾ DUVAL, *Thèse*, Paris, 1927.

flacon maintenu à — 5° et contenant une solution saturée de 5 g. de formiate de cobalt, spécialement préparé, 6 g. de formiate d'ammonium et 50 cm³ d'ammoniaque à 22° B^e. La liqueur, primitivement violette, devient rouge-brun et est alors additionnée de 20 g. de bioxyde de plomb et chauffée au bain-marie maintenu à 60°-65° pendant 30 minutes. Une effervescence se produit et l'oxydation du cobalt s'achève. La liqueur surnageante rouge est décantée et traitée par quelques gouttes d'acide formique. L'alcool à 95° précipite au bout de quelques instants, le formiate de cobalti-hexammine contenu dans la liqueur. Après 12 heures de repos, on filtre, lave le sel obtenu avec l'alcool et l'éther et obtient ainsi 3,1 g. de substance jaune orangé soluble dans l'eau, donnant le précipité caractéristique avec les pyrophosphates et fournissant à 70° la réaction de l'acide formique avec le calomel. Le dosage a été effectué par conductibilité, à l'aide d'une liqueur titrée de pyrophosphate de sodium, suivant la méthode de Duval (*loc. cit.*). D'ailleurs, à titre de contrôle, les constituants de l'ion complexe ont été aussi soumis à l'analyse.

	Calculé	Trouvé
Co(NH ³) ⁶	54,3	54,3
Co	19,93	19,62
NH ³	34,4	34,0

Le sel obtenu répond bien à la formule (CO²H)³[Co(NH³)⁶].

CONCLUSIONS

Les résultats les plus importants obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

1° En mettant à profit l'extrême instabilité et, par suite, le grand pouvoir réagissant de l'hydroxyde de cobalti-aquo-pentammine, nous avons pu mettre au point une méthode générale de préparation des cobaltipentammines.

Le rendement du procédé dépend beaucoup des propriétés de l'acide utilisé ; cependant les opérations sont relativement rapides et peu coûteuses si l'on s'astreint à la récupération de l'argent.

La méthode nous paraît, d'après quelques résultats qualitatifs, devoir être étendue à la chimie des cobaltitétrammines, mais en prenant comme point de départ l'hydroxyde diroséocobaltique. Il y aurait là matière pour un travail identique au précédent.

2° Les cobaltinitrites de chloratopentammine et d'aquo-pentammine, préparés ici pour la première fois, sont jaunes comme leur anion précipitant. Ils satisfont ainsi à une remarque vérifiée dans la littérature sur plus d'une centaine d'espèces : « Quand on combine un anion et un cation hexacoordonnés et colorés, le sel formé possède la même couleur que l'anion, les noyaux métalliques étant du cobalt ou du chrome. »

3° Dans un complexe, l'indice de coordination du métal doit rester fixe afin de conserver une signification précise, pour faciliter les classifications et les découvertes futures. Il fallait donc faire rentrer dans la règle les anomalies présentées par les polyacides ; c'est pourquoi nous avons pré-

paré et étudié, en collaboration avec C. Duval, la série suivante qu'il est logique d'écrire (1) :

$\text{Cl}^2[\text{CoBO}^2(\text{NH}^3)^5]$ chlorure de métaboratopentammine.

$\text{Cl}[\text{CoS}^2\text{O}^6(\text{NH}^3)^5]$ chlorure de dithionatopentammine.

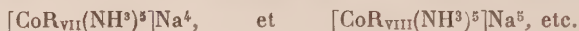
$[\text{CoPO}^4(\text{NH}^3)^5]$ cobalti-phosphato-pentammine.

$[\text{CoP}^2\text{O}^7(\text{NH}^3)^5]\text{Na}$ cobalti-pentammonio-pyrophosphate de sodium.

$[\text{CoC}^6\text{H}(\text{CO}^2)^5(\text{NH}^3)^5]\text{Na}^2$ cobalti-pentammonio-benzène-pentacarbonate de sodium.

$[\text{CoC}^6(\text{CO}^2)^6(\text{NH}^3)^5]\text{Na}^3$ cobalti-pentammonio-mellate de sodium.

Il est probable qu'avec un hepta-acide, un octo-acide, etc., on pourrait préparer des complexes de formules respectives :



Le nombre de molécules d'ammoniac détermine la coordination des anions qui leur sont associés. Il est alors permis d'émettre l'idée que dans les corps renfermant des ions complexes du type $[\text{Fe}(\text{CN})^5\text{Am}]$, par exemple, le nombre de molécules d'acide cyanhydrique déterminera la coordination des amines : ammoniac, éthylènediamine, triéthylènediamine, etc., etc., qui pourront coexister avec lui autour de l'atome de fer.

3° Ce nouveau principe étant admis, il devait en découler des faits nouveaux ; ainsi, on peut contrôler l'électrovalence d'un anion en essayant de l'incorporer dans une cobaltipentammine et de faire l'analyse du complexe obtenu. Sauf dans le cas de l'acide persulfurique, dont la formule est encore discutée, nous avons pu retrouver les schémas admis et recouper les résultats donnés par cryoscopie, par voie magnétique et par les valeurs de la différence $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$.

4° Nous avons étudié un cas nouveau d'isomérisie : *l'isomérisie de radicaux*. Deux corps complexes présentent ce phé-

(1) Les ferro, ferri-cyano, benzène-carbonato, mellato-pentammines, etc., ayant été faits en collaboration avec M. Duval, ne sont pas publiés dans ce travail.

nomène lorsque le radical complexe qu'ils renferment a la même composition centésimale, mais diffère par la couleur, le spectre d'absorption, la densité, le magnétisme et l'électrovalence. Le noyau initial y possède la même valence principale ; il n'y a donc pas analogie avec l'isomérisie des ferro et ferricyanures, par exemple.

Des deux isomères de radicaux, le plus stable chimiquement est celui qui possède le diamagnétisme le plus élevé et qui renferme l'acide le plus faible.

5° Par la méthode générale de préparation des cobaltipentammines exposée plus haut, nous avons isolé et retrouvé une trentaine de séries. Nous en donnons la liste plus loin.

6° Un chimiste allemand, M. Klement, ayant critiqué la formule que nous avons attribuée au sulfate de persulfatopentamine, des essais ultérieurs ont confirmé notre première manière de voir.

7° Nous avons donné quelques résultats analytiques nouveaux pour permettre de déceler, par exemple, les sulfates en présence des persulfates, les ions d'aquopentamine, etc.

8° Nous n'avons jamais perdu de vue que les méthodes de la chimie-physique étaient indispensables dans une étude où l'on veut établir d'une façon précise la structure de molécules dont la formule prête à équivoque. C'est pourquoi nous avons utilisé les différents appareils mis à notre disposition au laboratoire et effectué des mesures spectrographiques, magnétiques, électrotitrimétriques qui sont venues corroborer les déductions purement chimiques.

SÉRIES ET CORPS NOUVEAUX

Sels de formo-pentamine.

Dithionate de formo-pentamine.

Nitrate de formo-pentamine.

Chlorure de formo-pentamine.

- Bichromate d'acétopentammine.
 Oxalate acide de cobalti-oxalatopentammine.
 Sels de chloratopentammine.
 Chlorate de chloratopentammine.
 Cobaltinitrite de chloratopentammine.
 Sels de perchloratopentammine.
 Sels de bromatopentammine.
 Bromate de bromatopentammine.
 Bromate d'aquopentammine.
 Sels d'iodatopentammine.
 Iodate acide d'iodatopentammine.
 Sels de persulfatopentammine.
 Sulfate de persulfatopentammine.
 Sels de dithionatopentammines.
 Dithionate de cobalti-dithionatopentammine.
 Chlorure de dithionatopentammine.
 Dithionate d'aquopentammine.
 Cobalti-phosphatopentammine.
 Phosphate acide de cobalti-diacido-phosphatopentammine
 (sel double).
 Cobalti-ammonio-pyrophosphate de sodium.
 Cobalti-ammonio-pyrophosphate d'argent, de baryum.
 Bichromate de bichromatopentammine.
 Sels de métaboratopentammine.
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)^3] \cdot [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)^3]\text{K}^3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
 Cobalti-nitrite de cobalti-aquopentammine.
 Formiate de cobalti hexammine.

SÉRIES ET CORPS DÉJÀ OBTENUS

- Sels d'acéto-pentammine.
 Chlorure de carbonatopentammine.
 Nitrate de carbonatopentammine.
 Nitrate de tartropentammine.
 Citratopentammines.

Sels de chloropentammine.

Sels de bromopentammine.

Sels de iodopentammine.

Sels de sulfocyanopentammine.

Sels de nitratopentammine.

Sels de nitropentammine.

Bioxyde d'azote.

Pyrophosphate double de sodium et d'aquopentammine.

Sels de bichromatopentammine.

Bichromate d'aquopentammine.

Sels de chromatopentammine.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	I
-----------------------	---

CHAPITRE PREMIER

<i>Méthode générale de préparation des cobalti-pentamines.</i>	5
--	---

CHAPITRE II

<i>Un nouveau cas d'isomérisie : l'isomérisie des radicaux . . .</i>	8
--	---

CHAPITRE III

<i>Les sels de cobaltipentamines</i>	II
--	----

1 ^o Sels de formopentammine.	11
2 ^o Sels d'acétopentammine	12
3 ^o Sel acide de cobalti-oxalatopentammine . . .	13
4 ^o Sels de carbonatopentammine	14
5 ^o Sels de tartropentammine.	16
6 ^o Sels de citratopentammine.	17
7 ^o Sels de chloropentammine.	18
8 ^o Sels de chloratopentammine	19
9 ^o Sels de perchloratopentammine	23
10 ^o Sels de bromopentammine.	27
11 ^o Sels de bromatopentammine	27
12 ^o Sels de iodopentammine	29
13 ^o Sels de iodatopentammine	30
14 ^o Sels de persulfatopentammine	31
15 ^o Sels de dithionatopentammine	42
16 ^o Sels de sulfocyanopentammine	46
17 ^o Sels de nitratopentammine	46
18 ^o Sels de nitropentammine	47
19 ^o Sels de nitrosopentammine	48
20 ^o Cobalti-phosphatopentammine	50

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COBALTI-PENTAMMINES 71

21 ^o Cobalti-ammonio-pyrophosphates	54
22 ^o Sels de métaboratopentammine	56
23 ^o Sels de bichromatopentammine	57
24 ^o Sels de chromatopentammine.	59
25 ^o Action du chromi-oxalate de potassium sur l'hydroxyde d'aquopentammine.	61
26 ^o Action du cobalti-oxalate de potassium sur l'hydroxyde d'aquopentammine.	62

CHAPITRE IV

<i>Etude de quelques complexes isolés au cours des opérations précédentes.</i>	63
CONCLUSIONS	65

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Dispersion rotatoire anormale
et dichroïsme circulaire.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 juin 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

